



# Étude énergétique et évaluation économique d'une boucle de stockage - déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur électrochimique réversible SOEC - SOFC

Myriam de Saint Jean

## ► To cite this version:

Myriam de Saint Jean. Étude énergétique et évaluation économique d'une boucle de stockage - déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur électrochimique réversible SOEC - SOFC. Energie électrique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0051 . tel-01142360

**HAL Id: tel-01142360**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01142360>**

Submitted on 15 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité « Énergétique et Procédés »**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Myriam De Saint Jean**

le 16 octobre 2014

**Étude énergétique et évaluation économique d'une boucle de  
stockage - déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable  
sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur  
électrochimique réversible SOEC - SOFC**

Directeur de thèse : **Chakib BOUALLOU**

Co-encadrement de la thèse : **Pierre BAURENS**

**Jury**

**M. Yann BULTEL**, Professeur, Grenoble-INP LEPMI

**Mme Sophie DIDIERJEAN**, Professeur, Université de Lorraine LEMTA

**M. Pascal FLOQUET**, Professeur, Université de Toulouse INP-ENSIACET LGC

**M. Pierre BAURENS**, CEA Liten

**M. Chakib BOUALLOU**, Professeur, MINES ParisTech

**Mme Annabelle BRISSE**, Docteur, EIFER

**Mme Karine COUTURIER**, Docteur, CEA Liten

**M. Jean-Paul REICH**, GDF Suez

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

**T  
H  
È  
S  
E**

**MINES ParisTech**

**Centre Efficacité énergétique des Systèmes**

5 rue Léon Blum - 91120 Palaiseau





École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité « Énergétique et Procédés »**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Myriam De Saint Jean**

le 16 octobre 2014

**Étude énergétique et évaluation économique d'une boucle de  
stockage - déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable  
sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur  
électrochimique réversible SOEC - SOFC**

Directeur de thèse : **Chakib BOUALLOU**

Co-encadrement de la thèse : **Pierre BAURENS**

**Jury**

**M. Yann BULTEL**, Professeur, Grenoble-INP LEPMI

**Mme Sophie DIDIERJEAN**, Professeur, Université de Lorraine LEMTA

**M. Pascal FLOQUET**, Professeur, Université de Toulouse INP-ENSIACET LGC

**M. Pierre BAURENS**, CEA Liten

**M. Chakib BOUALLOU**, Professeur, MINES ParisTech

**Mme Annabelle BRISSE**, Docteur, EIFER

**Mme Karine COUTURIER**, Docteur, CEA Liten

**M. Jean-Paul REICH**, GDF Suez

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

**T  
H  
È  
S  
E**

**MINES ParisTech**

**Centre Efficacité énergétique des Systèmes**

5 rue Léon Blum - 91120 Palaiseau



# Remerciements

Le sujet de l'étude présentée ici a vu le jour grâce à Julie Mougin, Nicolas Bardi, Isabelle Noirot Le Borgne et Pierre Baurens. Ce manuscrit compile les travaux de trois années de recherche impliquant le Centre Efficacité énergétique des Systèmes de l'École des Mines de Paris et le CEA-Liten de Grenoble, et plus précisément le laboratoire dédié aux technologies et à la production de l'hydrogène dirigé par Julie Mougin puis par Magali Reytyer.

En premier lieu, j'aimerais remercier chaleureusement Pierre Baurens, co-encadrant de thèse, et Chakib Bouallou, directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance sur ce sujet ambitieux et pour leurs encouragements. J'adresse également tous mes remerciements à Karine Couturier pour m'avoir guidée dans les méandres de l'expérimentation électrochimique.

Ma reconnaissance va également aux membres rapporteurs de mon jury, Sophie Didierjean et Pascal Floquet, pour avoir accepté d'évaluer ces travaux et, en particulier, ce manuscrit. Je remercie également Yann Bultel pour avoir présidé ce jury, et enfin Annabelle Brisse et Jean-Paul Reich pour avoir examiné ce travail avec attention.

J'adresse ma gratitude à Julie Cren, pour ses explications bienvenues sur l'évaluation économique, à Vincent Lacroix et Hanaâ Er-Rbib, camarades de mise en place et de simulation de procédés.

J'aimerais également exprimer le réel plaisir que j'ai eu à partager cette expérience avec, en sourire et dans le désordre, Stéphane Di Iorio et son humour, Sarah Loraux et sa patience, Marie Petitjean et ses éclats de rire, Jérôme Laurencin et sa rigoureuse gentillesse, Bertrand Morel et ses idées d'évasion au grand air, Pascal Giroud et son discours sur le recuit des fils d'or, Benoît Sommacal et son aide généreuse au montage des essais, Lionel Tallobre et ses idées en aluminium, les membres du deuxième étage et leur joie de vivre, et particulièrement André Chatroux et Denis Reynaud et leur capacité de communication avec l'automate de pilotage des bancs électrochimiques. Je n'oublierais pas non plus Jérôme Junior Aicart et ses cafés de bonne humeur, François Usseglio-Viretta et ses petits pains et Maxime Hubert et ses carambars, vous avez été de parfaits collègues de bureau. Une pensée aussi à ceux qui ont montré la voie, Aurore Marion et Luc Bertier et à celles qui s'apprêtent à la suivre, Lucile Bernadet et Sophie Iglésias. Un grand remerciement à ceux qui ont assisté à mes répétitions de soutenance, leurs remarques m'ont permis de faire de cet évènement un moment inoubliable.

Je remercie aussi Rocio Valdez-Carranza, et à travers elle tous les doctorants et le personnel du Centre Efficacité énergétique des Systèmes, pour leur accueil chaleureux. J'adresse aussi mes remerciements à l'équipe support de ProSim, en espérant que nos discussions les auront enrichis autant que moi.

J'adresse un profond remerciement à Claire Moro pour ses observations pertinentes et sa réactivité.

Un immense merci à mes amis, qu'ils soient de l'INSA ou du Beaujolais, on a partagé ensemble un certain nombre d'heures de classe inoubliables et bien d'autres aventures depuis.

Enfin, je remercie Maman et Papa, Élodie, Bastien et leurs valeurs ajoutées pour m'avoir communiqué tendresse, confiance, réconfort et encouragements, et Jean-Matthieu, pour sa compréhensive patience, pour avoir écouté mes discours avec intérêt et pour tout le reste...



# Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| <b>Notations</b>  | <b>vii</b> |
| <b>Introduction générale</b>  | <b>11</b>  |
| <b>1 Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité</b>  | <b>15</b>  |
| 1.1 Power-to-Gas : Concept et démonstration . . . . .   | 15         |
| 1.1.1 Une réponse à l'intégration des énergies renouvelables pour la transition énergétique . . . . .     | 16         |
| 1.1.2 Démonstrateurs Power-to-Gas . . . . .   | 17         |
| 1.1.3 Contraintes pour l'injection sur le réseau de gaz naturel . . . . .                                 | 19         |
| 1.2 Électrolyse de la vapeur d'eau . . . . .  | 21         |
| 1.2.1 Différentes technologies d'électrolyses de l'eau . . . . .  | 21         |
| 1.2.2 Électrolyse de la vapeur à haute température . . . . .  | 22         |
| 1.2.3 Éléments énergétiques de la réaction . . . . .  | 23         |
| 1.2.4 Tensions d'électrolyse de référence . . . . .   | 24         |
| 1.2.5 Fonctionnement d'une cellule d'électrolyse : tension et production . .                              | 25         |
| 1.2.6 Performance et vitesse de dégradation des cellules d'électrolyse . . . .                            | 27         |
| 1.2.6.1 Performance . . . . .   | 27         |
| 1.2.6.2 Vitesse de dégradation . . . . .  | 28         |
| 1.2.6.3 Effet de la pression opératoire . . . . .   | 30         |
| 1.2.7 Performances et vitesse de dégradation à l'échelle de l'empilement . .                              | 31         |
| 1.3 Pile à combustible SOFC et alternance de fonctionnement . . . . .                                     | 33         |
| 1.3.1 Effet de la pression opératoire . . . . .   | 33         |
| 1.3.2 Performance et vitesse de dégradation . . . . .   | 34         |
| 1.4 Production de $\text{CH}_4$ par hydrogénation de $\text{CO}_2$ . . . . .                              | 36         |
| 1.4.1 Caractérisation des réactions chimiques . . . . .   | 36         |
| 1.4.2 Éléments thermodynamiques relatifs à la méthanation . . . . .                                       | 37         |
| 1.4.3 Éléments sur la cinétique des réactions de méthanation . . . . .                                    | 39         |
| 1.4.4 Effets des conditions opératoires . . . . .   | 42         |
| 1.4.5 Procédés industriels de méthanation . . . . .   | 44         |
| 1.5 Production de $\text{H}_2$ par reformage du gaz naturel . . . . .                                     | 45         |
| 1.6 Procédés générant de l'électricité à partir de gaz naturel incluant des piles à combustible . . . . . | 47         |
| 1.6.1 Procédés atmosphériques . . . . .   | 48         |
| 1.6.2 Procédés hybrides pile à combustible - turbine . . . . .  | 51         |
| 1.7 Purification des gaz . . . . .  | 55         |
| 1.7.1 Captage du $\text{CO}_2$ . . . . .  | 55         |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 1.7.2    | Déshydratation . . . . .  | 57        |
| 1.7.3    | Séparation de H <sub>2</sub> . . . . .  | 57        |
| 1.8      | Conclusion . . . . .  | 58        |
| <b>2</b> | <b>Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides</b> | <b>61</b> |
| 2.1      | Objectifs des travaux expérimentaux . . . . .   | 61        |
| 2.2      | Moyens expérimentaux . . . . .  | 62        |
| 2.2.1    | Cellule commerciale optimisée . . . . .   | 62        |
| 2.2.2    | Installation expérimentale . . . . .  | 62        |
| 2.2.3    | Techniques de caractérisation des performances . . . . .                                | 64        |
| 2.2.4    | Incertitudes de mesure . . . . .  | 65        |
| 2.3      | Protocoles expérimentaux . . . . .  | 65        |
| 2.3.1    | Démarrage et arrêt de l'essai . . . . .   | 65        |
| 2.3.2    | Mesure de performances . . . . .  | 66        |
| 2.3.3    | Essais automatisés et module de pilotage . . . . .                                      | 66        |
| 2.3.4    | Durabilité en mode électrolyseur . . . . .  | 67        |
| 2.3.5    | Durabilité en fonctionnement alterné . . . . .  | 68        |
| 2.4      | Résultats expérimentaux . . . . .   | 69        |
| 2.4.1    | Mesures de performances initiales . . . . .   | 69        |
| 2.4.2    | Mesures de performances en durabilité . . . . .   | 71        |
| 2.5      | Modélisation phénoménologique de la réponse électrochimique de la cellule . .           | 77        |
| 2.5.1    | Fonctionnement en mode électrolyseur . . . . .  | 78        |
| 2.5.2    | Fonctionnement en mode pile à combustible . . . . .                                     | 79        |
| 2.6      | Proposition d'extrapolation des performances en durabilité . . . . .                    | 80        |
| 2.7      | Discussion des résultats expérimentaux et conclusion . . . . .                          | 83        |
| <b>3</b> | <b>Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau</b>                          | <b>85</b> |
| 3.1      | Objectifs du procédé et de la simulation . . . . .                                      | 85        |
| 3.2      | Outil de simulation ProSimPlus 3 . . . . .  | 85        |
| 3.3      | Description du procédé . . . . .  | 86        |
| 3.3.1    | Périmètre de simulation . . . . .   | 86        |
| 3.3.2    | Description des unités élémentaires . . . . .   | 87        |
| 3.3.2.1  | Unité d'électrolyse de la vapeur d'eau . . . . .  | 87        |
| 3.3.2.2  | Unité de méthanation . . . . .  | 88        |
| 3.3.2.3  | Unité de mise aux spécifications . . . . .  | 89        |
| 3.4      | Modélisation du procédé . . . . .   | 89        |
| 3.4.1    | Unité d'électrolyse de la vapeur d'eau . . . . .  | 89        |
| 3.4.1.1  | Modélisation de l'électrolyseur . . . . .   | 89        |
| 3.4.1.2  | Modélisation des auxiliaires de l'unité . . . . .                                       | 92        |
| 3.4.2    | Unité de méthanation . . . . .  | 92        |
| 3.4.2.1  | Modélisation du réacteur catalytique . . . . .  | 92        |
| 3.4.2.2  | Architecture optimisée pour la production de CH <sub>4</sub> . . . . .                  | 94        |
| 3.4.3    | Unité de mise aux spécifications . . . . .  | 95        |
| 3.4.4    | Production des utilités chaude et froide . . . . .                                      | 95        |
| 3.5      | Hypothèses générales de simulation . . . . .  | 95        |
| 3.5.1    | Efficacité maximale du procédé Power-to-SNG et rendement . . . . .                      | 96        |
| 3.5.2    | Hypothèses générales de dimensionnement . . . . .                                       | 96        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.5.3    | Périmètre des simulations . . . . .  | 98         |
| 3.5.4    | Paramètres des simulations . . . . .   | 98         |
| 3.6      | Résultats de la simulation du cas de référence . . . . .   | 98         |
| 3.7      | Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité EVHT . . . . .                            | 101        |
| 3.8      | Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité de méthanation . . . . .                  | 104        |
| 3.9      | Sensibilité autour des paramètres externes et des conditions aux limites . . . . .                 | 105        |
| 3.10     | Conclusion . . . . .   | 107        |
| <b>4</b> | <b>Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de H<sub>2</sub></b>               | <b>109</b> |
| 4.1      | Objectifs du procédé et de la simulation . . . . .   | 109        |
| 4.2      | Description du procédé . . . . .   | 110        |
| 4.2.1    | Périmètre de simulation . . . . .  | 110        |
| 4.2.2    | Description des unités élémentaires . . . . .  | 110        |
| 4.2.2.1  | Unité de production de H <sub>2</sub> à partir de gaz naturel . . . . .                            | 110        |
| 4.2.2.2  | Unité de production d'électricité . . . . .  | 111        |
| 4.2.2.3  | Unité de captage du CO <sub>2</sub> . . . . .  | 112        |
| 4.3      | Modélisation du procédé . . . . .  | 113        |
| 4.3.1    | Unité de production de H <sub>2</sub> . . . . .  | 113        |
| 4.3.2    | Unité de production d'électricité . . . . .  | 114        |
| 4.3.2.1  | Modélisation de la pile à combustible . . . . .  | 114        |
| 4.3.2.2  | Valorisation de la chaleur . . . . .   | 117        |
| 4.3.3    | Unité de captage du CO <sub>2</sub> . . . . .  | 117        |
| 4.3.4    | Production des utilités chaude et froide . . . . .   | 117        |
| 4.4      | Hypothèses générales de simulation . . . . .   | 118        |
| 4.4.1    | Efficacité maximale du procédé Gas-to-Power et rendement . . . . .                                 | 118        |
| 4.4.2    | Hypothèses générales de dimensionnement . . . . .  | 119        |
| 4.4.3    | Périmètre des simulations . . . . .  | 120        |
| 4.4.4    | Paramètres des simulations . . . . .   | 120        |
| 4.5      | Résultats de la simulation du cas de référence . . . . .   | 120        |
| 4.6      | Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité de production de H <sub>2</sub> . . . . . | 125        |
| 4.7      | Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité de production d'électricité . . . . .     | 128        |
| 4.8      | Sensibilité autour des paramètres externes . . . . .   | 131        |
| 4.9      | Variation de l'architecture de la pile à combustible . . . . .                                     | 132        |
| 4.10     | Conclusion . . . . .   | 133        |
| <b>5</b> | <b>Analyse économique</b>  | <b>135</b> |
| 5.1      | Méthodologie . . . . .   | 136        |
| 5.1.1    | Calcul du coût actualisé de la production d'une installation . . . . .                             | 136        |
| 5.1.2    | Calcul du coût d'investissement d'une installation . . . . .                                       | 136        |
| 5.1.3    | Calcul du coût d'exploitation d'une installation . . . . .   | 138        |
| 5.2      | Analyse économique de l'installation Power-to-SNG . . . . .  | 138        |
| 5.2.1    | Hypothèses générales . . . . .   | 138        |
| 5.2.2    | Stratégie de gestion des empilements . . . . .   | 139        |
| 5.2.3    | Coût d'investissement de l'installation Power-to-SNG . . . . .                                     | 140        |
| 5.2.3.1  | Coûts installés des composants de l'installation Power-to-SNG . . . . .                            | 140        |
| 5.2.3.2  | Investissement total de l'installation Power-to-SNG . . . . .                                      | 143        |
| 5.2.4    | Coût d'exploitation de l'installation Power-to-SNG . . . . .                                       | 145        |



|   |  |            |
|---|--|------------|
| 5.2.5   | Coût actualisé du SNG produit . . . . .  | 146        |
| 5.2.6   | Analyse de sensibilité sur le coût actualisé pour le scénario actuel . . .                   | 147        |
| 5.2.7   | Conclusion de l'analyse économique de l'installation Power-to-SNG . .                        | 150        |
| 5.3   | Analyse économique de l'installation réversible . . . . .                                    | 150        |
| 5.3.1   | Coût d'investissement de l'installation réversible . . . . .                                 | 152        |
| 5.3.1.1   | Coûts des composants additionnels pour la partie Gas-to-Power                                | 152        |
| 5.3.1.2   | Investissement total de l'installation réversible . . . . .                                  | 153        |
| 5.3.2   | Coût d'exploitation de l'installation réversible . . . . .                                   | 154        |
| 5.3.3   | Coût actualisé de la production de l'installation réversible . . . . .                       | 155        |
| 5.3.4   | Analyse de sensibilité sur le coût actualisé pour le scénario actuel . . .                   | 156        |
| 5.3.5   | Conclusion de l'analyse économique de l'installation réversible . . . .                      | 158        |
| 5.4   | Conclusion . . . . .   | 159        |
| <b>Conclusion générale</b>                          |  | <b>161</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>                  |  | <b>167</b> |
| <b>A Tensions électrochimiques caractéristiques</b> |  | <b>177</b> |
| <b>B Résultats complémentaires du chapitre 2</b>    |  | <b>179</b> |
| B.1   | Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .                           | 179        |
| B.2   | Données relevées sur les courbes de polarisation . . . . .                                   | 179        |
| B.3   | Incertitudes des mesures expérimentales . . . . .  | 180        |
| B.4   | Évolution temporelle de la température lors des essais de durabilité en mode<br>EV . . . . . | 181        |
| <b>C Résultats complémentaires au chapitre 3</b>    |  | <b>183</b> |
| C.1   | Compositions à l'équilibre chimique & diagramme ternaire HCO . . . . .                       | 183        |
| C.2   | Résultats détaillés des simulations du procédé Power-to-SNG . . . . .                        | 185        |
| <b>D Résultats détaillés du chapitre 4</b>          |  | <b>187</b> |
| <b>E Résultats complémentaires du chapitre 5</b>    |  | <b>189</b> |
| E.1   | Valeurs du coefficient CEPCI . . . . .   | 189        |
| E.2   | Exemple d'optimal entre surface supplémentaire et fréquence de remplacement                  | 189        |

# Notations

|                    |  |
|--------------------|--|
| ASR                | Résistance surfacique spécifique, Area Specific Resistance, $\Omega \text{ cm}^2$  |
| CA                 | Coût actualisé, €-2012 par unité de production   |
| $C_{exp}$          | Coût d'exploitation, €-2012 par an   |
| $C_{inv}$          | Coût d'investissement, €-2012  |
| $C_{p\ i}$         | Capacité calorifique de l'espèce $i$ à pression constante, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  |
| $d$                | Diamètre de réacteur, m  |
| $d_p$              | Diamètre équivalent des particules de catalyseur, m  |
| $E_a$              | Énergie d'activation chimique, $\text{J mol}^{-1}$   |
| EV                 | Mode de fonctionnement Électrolyse de la Vapeur du réacteur électrochimique  |
| EVHT               | Électrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température   |
| $\mathcal{F}$      | Constante de Faraday, $\mathcal{F} = 96485,34 \text{ C mol}^{-1}$  |
| GtP                | Gas-to-Power   |
| $h_i$              | Enthalpie molaire de l'espèce $i$ , $\text{J mol}^{-1}$  |
| $\dot{H}$          | Débit d'enthalpie, W   |
| $I$                | Intensité par cellule, A   |
| $j$                | Densité surfacique de courant, $\text{A cm}^{-2}$ , $j < 0$ en EVHT par convention   |
| $j_{lim}$          | Courant limite exprimé en densité surfacique, $\text{A cm}^{-2}$   |
| $k$                | Coefficient cinétique pré-exponentiel  |
| $K_{eq}$           | Constante d'équilibre  |
| $K_{ads\ i}$       | Constante d'adsorption de l'espèce $i$   |
| $\ell$             | Longueur du réacteur, m  |
| MEA                | Mono-Éthanol Amine   |
| N - volume         | Volume de gaz mesuré à 1 bar, 273,15 K   |
| $\dot{n}_{H_{2r}}$ | Débit de $H_2$ réagissant dans le réacteur électrochimique, $\text{mol s}^{-1}$  |
| $\dot{n}$          | Débit molaire, $\text{mol s}^{-1}$ ou $\text{Nml/min/cm}^2$  |
| OCV                | Tension à l'abandon mesurée expérimentalement, Open Circuit Voltage, V   |
| $P$                | Pression, bar  |
| $P^0$              | Pression standard, $P^0 = 1 \text{ bar}$   |
| $P_{aux}$          | Puissance électrique consommée par les auxiliaires dans le procédé Power-to-SNG, $\text{kW}_{el}$  |
| $P_{el}$           | Puissance électrique nette consommée ou produite par le procédé, $\text{kW}_{el}$  |
| $P_{el, calo}$     | Puissance consommée par le surchauffeur électrique dans le procédé Power-to-SNG, $\text{kW}_{el}$  |
| $P_{el, EVHT}$     | Puissance électrique consommée par l'électrolyseur dans le procédé Power-to-SNG, $\text{kW}_{elAC}$  |
| $P_{el, frigo}$    | Puissance électrique consommée par l'unité de production de froid, $\text{kW}_{el}$  |
| $P_{el, méca}$     | Puissance électrique consommée ou produite par le procédé, correspondant au besoin ou à la production mécanique du procédé, $\text{kW}_{el}$ |

|               |  |
|---------------|--|
| $P_{el, PAC}$ | Puissance électrique produite par la pile à combustible dans le procédé Gas-to-Power, $kW_{elAC}$                                      |
| PC            | Mode de fonctionnement Pile à Combustible du réacteur électrochimique  |
| PCS           | Pouvoir Calorifique Supérieur, $J mol^{-1}$ ou $kWh/Nm^3$  |
| PSA           | Pressure Swing Adsorption  |
| PtG           | Power-to-Gas   |
| PtSNG         | Power-to-Substitute Natural Gas  |
| Q             | Débit produit ou consommé à l'échelle du procédé, $Nm^3/h$   |
| $r$           | Taux de réaction, $mol m^{-3} s^{-1}$  |
| R             | Constante universelle des gaz parfaits, $R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}$  |
| $R_{eq}$      | Résistance électrique équivalente, $\Omega cm^2$   |
| $R_{hydr}$    | Résistance hydraulique équivalente du réacteur électrochimique, $bar/(Nml/min/cm^2)$   |
| $R_P$         | Résistance de polarisation du montage électrochimique expérimental, $\Omega cm^2$  |
| $R_S$         | Résistance ohmique ou série du montage électrochimique expérimental, $\Omega cm^2$   |
| $R_T$         | Résistance totale du montage électrochimique expérimental, $\Omega cm^2$   |
| RWGS          | Réaction du gaz à l'eau inverse, Reverse Water Gas Shift   |
| $S$           | Surface active des cellules électrochimiques, $cm^2$   |
| SC            | Taux de conversion de la vapeur dans l'électrolyseur, Steam Conversion, %  |
| SIE           | Spectroscopie d'Impédance Électrochimique  |
| SMR           | Vaporeformage du méthane, Steam Methane Reforming  |
| SNG           | Substitut de gaz naturel, Substitute Natural Gas   |
| SOEC          | Cellule d'électrolyse à oxydes solides, Solid Oxide Electrolysis Cell  |
| SOFC          | Cellule de pile à combustible à oxydes solides, Solid Oxide Fuel Cell  |
| SRU           | Motif élémentaire ou Single Repeat Unit composé de deux demi-plaques d'interconnexion de part et d'autre de la cellule électrochimique |
| Syngas        | Gas de synthèse, mélange de $H_2$ et $CO$  |
| T             | Température, K   |
| $T_{TX}$      | Température d'entrée des gaz pour la turbine X, K  |
| TEG           | Tri-éthylène glycol  |
| TU            | Taux d'Utilisation de l'hydrogène dans la pile à combustible, %  |
| $u$           | Vitesse superficielle du flux réactionnel dans le réacteur chimique, $m s^{-1}$  |
| $U$           | Coefficient d'échange thermique global, $W m^{-2} K^{-1}$  |
| $U_{Nernst}$  | Tension de Nernst ou tension réversible à l'équilibre, V   |
| $U_{op}$      | Tension opératoire aux bornes d'une cellule, V   |
| $U_{tn}$      | Tension thermoneutre d'électrolyse de la vapeur d'eau, V   |
| VVH           | Vitesse volumétrique horaire, $h^{-1}$   |
| $\mathcal{W}$ | Indice de Wobbe : $\mathcal{W} = PCS/\sqrt{\text{densité}}$ , $kWh/Nm^3$   |
| WGS           | Réaction du gaz à l'eau, Water Gas Shift   |
| $x_i$         | Fraction molaire du composant $i$  |
| $y_i$         | Fraction massique du composant $i$   |

**Lettres Grecques**

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| $\alpha, \beta, \gamma, \varphi$ | Coefficients quelconques   |
| $\alpha$                         | Taux de charge de l'amine en CO <sub>2</sub> ou Taux de vide du lit catalytique                                |
| $\Delta X$                       | Variation du paramètre $X$ entre le cas étudié et le cas de référence <sup>1</sup>                             |
| $\Delta_r G$                     | Variation d'enthalpie libre pour la réaction $r$ , J mol <sup>-1</sup>   |
| $\Delta_r H$                     | Variation d'enthalpie pour la réaction $r$ , J mol <sup>-1</sup>   |
| $\Delta_r S$                     | Variation d'entropie pour la réaction $r$ , J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>                                |
| $\eta_{AC/DC}$                   | Rendement du convertisseur AC/DC   |
| $\eta_{DC/AC}$                   | Rendement du convertisseur DC/AC   |
| $\eta_{act}$                     | Surtension d'activation, V   |
| $\eta_{conc}$                    | Surtension de concentration, V   |
| $\eta_{ohm}$                     | Surtension ohmique, V  |
| $\eta_{is \text{ comp}}$         | Rendement isentropique des compresseurs  |
| $\eta_{is \text{ turb}}$         | Rendement isentropique des turbines  |
| $\eta_{GtP}$                     | Efficacité du procédé Gas-to-Power calculée avec le PCS du gaz naturel   |
| $\eta_{PtSNG}$                   | Efficacité du procédé Power-to-SNG calculée avec le PCS du SNG   |
| $\kappa$                         | Consommation électrique du procédé Power-to-SNG par volume de SNG produit, kW h/Nm <sub>SNG</sub> <sup>3</sup> |
| $\chi_i$                         | Conversion de l'espèce $i$ dans les réacteurs chimiques, %   |
| $\nu_i$                          | Coefficient stœchiométrique, $\nu_i < 0$ si $i$ est un réactif, $\nu_i > 0$ si $i$ est un produit              |
| $\varphi$                        | Phase du fluide  |
| $\Omega$                         | Section droite du réacteur, m <sup>2</sup>   |
| $\rho_{cat,bulk}$                | Masse volumique apparente du catalyseur, kg m <sup>-3</sup>  |
| $\tau$                           | Taux d'actualisation, %  |
| $\zeta$                          | Rendement de procédé, %  |

**Indices et exposants**

|             |                            |
|-------------|----------------------------|
| <i>an</i>   | à l'anode                  |
| <i>cat</i>  | relativement au catalyseur |
| <i>cath</i> | à la cathode               |
| <i>e</i>    | en entrée                  |
| <i>meth</i> | pour la méthanation        |
| <i>s</i>    | en sortie                  |
| <i>vap</i>  | vapeur                     |
| <i>vapo</i> | pour le vaporeformage      |
| 0           | à la pression standard     |

---

1. Une différence de grandeur  $X$  en % sera exprimée en points.



# Introduction générale

L'augmentation de la demande énergétique de par le monde et la prise de conscience quant aux effets sur le climat du développement de moyens de production d'énergie basés sur des ressources fossiles amènent au développement des énergies dites renouvelables. L'observation du mix énergétique pour la production électrique en France, représenté en figure 1, conduit à deux constats. Premièrement, la part des ressources renouvelables est minoritaire tant pour la puissance installée que pour l'énergie produite; et deuxièmement, on observe que la distribution des moyens de production n'est pas superposable à la distribution de la production elle-même.

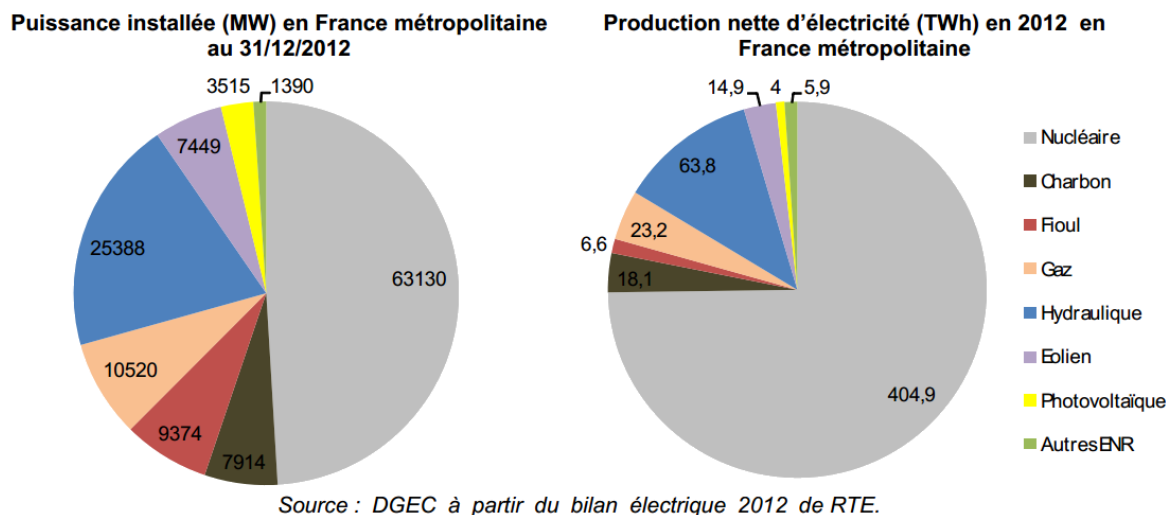


FIGURE 1 – Mix énergétique en France métropolitaine en 2012 (Leclercq *et al.*, 2013).

En 2012, la puissance installée pour la production électrique est de 129 GW, dont 49 % de puissance nucléaire, et la production nette d'électricité atteint 541 TWh, dont 75 % sont assurés par le parc nucléaire. Les énergies renouvelables comptent pour 29,3 % de la puissance installée et assurent 16,4 % de la production électrique. Dans la part des énergies renouvelables, les ressources intermittentes solaires et éoliennes concernent 8,5 % de la puissance totale installée et produisent 3,5 % de l'énergie électrique consommée annuellement à l'échelle nationale. On observe ici un décalage entre la répartition de la puissance installée et la répartition de l'énergie produite. Ce décalage illustre d'une part le service annexe de la production qu'est le stockage de l'énergie, suggéré ici par la place occupée par le poste hydraulique dans ces deux représentations : certaines installations hydrauliques comme les barrages STEP ont pour principale fonction le report d'énergie dans le temps. Ce décalage illustre d'autre part l'intermittence des ressources renouvelables que sont les énergies solaire et éolienne, cela expliquant aussi la discordance entre part de la puissance installée et part de l'énergie produite. Cette disproportion entre parc installé et production générée est encore

accrue par le fait que, parfois, l'unité de production est en mesure de fonctionner alors que la demande électrique en regard ne nécessite pas cette production. Par ailleurs, l'augmentation constante de la part des ressources renouvelables intermittentes dans le mix est un fait acquis pour les années à venir. Par exemple, la puissance éolienne installée en 2012 est 24,5 % supérieure à la puissance totale installée observée en 2011. Elle atteint 12,7 GW en Europe et 44,2 GW dans le monde en 2012 (Leclercq *et al.*, 2013). Quant à la puissance solaire photovoltaïque, elle atteint 17,1 GW fin 2012 en Europe et est supérieure à 100 GW dans le monde.

Plusieurs éléments sont à tirer du constat de la situation actuelle. Pour commencer, la part des ressources renouvelables dans le mix énergétique va s'accroître, notamment du fait de l'engagement de la France dans les  $3 \times 20$ . Ensuite, l'écart constaté entre part de puissance installée et part d'énergie produite selon la ressource primaire d'énergie considérée est dû à l'intermittence des sources éoliennes et solaires et aux limitations actuelles de stockage de l'énergie électrique. De ce fait, il devient nécessaire de proposer une solution qui, à partir de ressources renouvelables et intermittentes, va stocker l'énergie et la restituer dans une autre échelle de temps et / ou d'espace sous forme électrique. Puisque le réseau électrique connaît des points de congestion et que l'électricité n'est pas massivement stockable en tant que telle, utiliser un autre vecteur énergétique semble une voie pertinente. Cette solution de stockage / déstockage massif de l'énergie électrique doit être techniquement réalisable ainsi qu'énergétiquement et économiquement rentable. Remarquons ici que si l'électricité est utilisée pour des applications de chauffage ou de transport par exemple, le choix du vecteur énergétique peut être orienté pour mieux s'adapter à l'application envisagée.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons à un système Power-to-Gas visant à stocker l'électricité sous forme de Substitut de Gaz Naturel (SNG) injectable directement dans le réseau de gaz naturel existant. Ce type de système rassemble potentiellement les qualités requises pour résoudre la problématique identifiée. En effet, le SNG étant l'équivalent synthétique du gaz naturel fossile, il est possible de profiter de l'existence des infrastructures du réseau de gaz naturel pour le stocker et le distribuer. Ce vecteur présente également l'avantage de pouvoir être utilisé dans diverses applications : production de chaleur, d'électricité, etc. et d'être déjà largement répandu dans nos sociétés industrialisées.

En d'autres termes, ces travaux visent à évaluer la possibilité technique, la performance énergétique et la compétitivité économique d'un procédé Power-to-SNG dans le contexte actuel et à déterminer si la réversibilité de ce procédé avec un mode de fonctionnement Gas-to-Power est pertinente tant énergétiquement qu'économiquement. La particularité de la solution proposée est de faire appel pour la partie dédiée à la production d'hydrogène à un électrolyseur de vapeur d'eau à haute température avec la technologie des cellules électrochimiques à oxydes solides SOEC - SOFC, qui présente l'avantage de pouvoir également travailler en mode pile à combustible sans que cela s'accompagne d'une diminution de la performance. Cette réversibilité est utilisée pour alimenter le réseau électrique avec de l'électricité stockée sous forme de SNG par le procédé réversible. Cette contrainte pose la question de sa réalité au sens du procédé, de l'impact sur son fonctionnement dans les deux modes et du gain économique envisageable dans un fonctionnement réversible impliquant un retour sur le réseau électrique de l'énergie initialement prélevée.

Pour apporter des réponses à ces questionnements, nous allons, dans un premier temps identifier quelles fonctions et quels composants doivent intervenir dans ce type de système. Nous nous intéresserons plus en détail aux performances, à la durée de vie et au fonctionnement général de ces composants. Cette thématique sera traitée dans le premier chapitre reprenant les éléments de la littérature à ces sujets. Ensuite, ce travail sera complété par

l'étude expérimentale d'une cellule électrochimique, cœur de l'électrolyseur, ce dernier étant l'un des deux composants critiques d'un système Power-to-SNG. L'objectif est de fournir des données liant performance et vitesse de dégradation de celle-ci pour la technologie choisie, ici l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, l'effet des conditions opératoires représentatives de notre application sur ces aspects étant peu documenté dans la littérature actuelle. Ces résultats expérimentaux permettront de fournir les données de performances nécessaires à la modélisation du réacteur pour la simulation du système global et des données pour évaluer la durée de vie requise pour l'analyse économique. Dans un troisième chapitre et à la lumière des éléments précédemment exposés, nous mettrons en place un procédé Power-to-SNG dans l'environnement de simulation ProSimPlus 3<sup>TM</sup>. Ce procédé intégrera les composants réalisant les fonctions élémentaires identifiées. Les points de fonctionnement de ces composants seront adaptés à la problématique Power-to-SNG, le procédé sera simulé et les composants critiques dimensionnés. Une étude de sensibilité sur les points de fonctionnement et les conditions d'entrée et de sortie du procédé sera également proposée et des conclusions seront énoncées. Le chapitre suivant portera sur la mise en place d'un procédé Gas-to-Power dans l'objectif d'avoir un unique système réversible. Le procédé Gas-to-Power sera également simulé via ProSimPlus 3<sup>TM</sup> et là aussi, une étude de sensibilité sur les points de fonctionnement des différentes unités formant le procédé sera menée, permettant de conclure quant à l'efficacité énergétique d'un procédé Gas-to-Power. Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'évaluation économique du procédé Power-to-SNG d'une part et d'un procédé réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power d'autre part. L'étude du procédé Power-to-SNG permettra de proposer un coût actualisé du substitut de gaz naturel et d'évaluer l'influence de différents paramètres sur ce coût, permettant de conclure sur la compétitivité économique d'un tel procédé. L'étude économique du procédé Power-to-SNG - Gas-to-Power prendra en compte les spécificités dues à la possibilité de l'inversion de fonctionnement et permettra d'évaluer le coût actualisé de l'électricité restituée sur le réseau pour finalement conclure sur la compétitivité économique d'un procédé réversible intégrant la technologie des cellules électrochimiques à oxydes solides.





# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ?

## État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

Les procédés Power-to-Gas représentent une des solutions envisageables pour répondre à la problématique du stockage massif de l'énergie électrique. Un retour vers l'énergie électrique à partir du gaz naturel est également possible et envisagé par ce type d'approche. Nous présentons en détail dans ce chapitre le concept Power-to-Gas et les différents procédés existants à ce jour. Cela permettra d'identifier les composants élémentaires d'un tel système. Par la suite, un état de l'art sur chacune des opérations unitaires majeures des filières Power-to-Gas et Gas-to-Power est proposé. Il fournit une description des principaux composants, de leurs performances et de leur durée de vie, et des informations relatives à leur fonctionnement sont indiquées. Du fait de la réversibilité potentielle des procédés Power-to-Gas en Gas-to-Power, la description des composants se fera par famille de transformations. Les familles identifiées sont les réactions électrochimiques, les réactions chimiques catalysées et les étapes de purification des gaz.

### 1.1 Power-to-Gas : Concept et démonstration

L'introduction massive des énergies renouvelables pour la production d'électricité prévue pour le milieu de ce siècle pose trois problèmes inédits aux acteurs du transport et de la distribution d'électricité en charge de gérer le réseau électrique national. Tout d'abord, l'intermittence de la production de ces sources d'électricité accentue la difficulté à équilibrer à chaque instant la production d'électricité avec la demande. Ensuite, lorsque la production est supérieure à la demande, il apparaît souhaitable de stocker cette énergie temporairement excédentaire. Enfin, les zones géographiques de production ne correspondent pas en général aux zones de consommation d'électricité ; elles peuvent être situées à plusieurs centaines de kilomètres les unes des autres. L'énergie produite doit donc être transportable sur de longues distances.

Le premier problème montre qu'une solution permettant de différer la production électrique alimentant le réseau est requise. La première et la seconde difficultés peuvent être résolues par l'utilisation de systèmes de stockage massif de l'énergie électrique. Les systèmes de stockage aujourd'hui existants que sont les STEP (Stations de Transfert d'Énergie par Pompage) et les cavités CAES (Compressed Air Energy Storage) sont de très bons candidats. Cependant, du fait du troisième item concernant le transport de l'énergie, ou du moins la capacité à déstocker loin du lieu de stockage, cela vient limiter leur attrait. Le concept Power-to-Gas, et plus précisément Power-to-SNG, en autorisant l'accès au réseau de gaz na-

## 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

turel apparaît alors comme la solution permettant de résoudre ces trois difficultés, tout en recourant le moins possible au réseau électrique aujourd'hui partiellement congestionné.

### 1.1.1 Une réponse à l'intégration des énergies renouvelables pour la transition énergétique

Le concept Power-to-Gas fait appel à la consommation d'excès d'énergie électrique pour produire un gaz combustible, a priori plus facilement stockable et transportable que l'électricité. Le choix du combustible gazeux servant de vecteur énergétique donne lieu à diverses chaînes de conversion :

**Power-to-Hydrogen**, où l'énergie électrique est utilisée pour électrolyser de l'eau et produire de l'hydrogène. Cet hydrogène est stocké sous pression dans des hydrures (Freund et Lucchese, 2012), ou alors injecté tel quel dans le réseau de gaz naturel (Gahleitner, 2013). Dans ce dernier cas, la norme actuelle d'injection limite à 6 % la teneur volumique en  $H_2$  dans le gazoduc. L'injection en cavité de stockage n'est pas possible.

**Power-to-Substitute Natural Gas**, dont le composant principal du gaz produit est le méthane. Le substitut de gaz naturel est un gaz synthétique dont la composition et les propriétés sont proches du gaz naturel fossile. Deux voies pour obtenir le SNG sont envisageables, selon l'architecture de procédé choisie :

- l'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau. Ensuite, une première possibilité consiste à injecter du dioxyde de carbone en amont de l'unité de méthanation où la réaction de méthanation produit du méthane. La seconde possibilité consiste à injecter le dioxyde de carbone et l'hydrogène dans un étage de réaction de gaz à l'eau inverse puis de procéder à la méthanation du syngas ( $CO$  et  $H_2$ ) résultant.
- le dioxyde de carbone est injecté avec la vapeur d'eau dans un électrolyseur à haute température (co-électrolyse de  $CO_2$  et  $H_2O$ ). Le syngas alors produit est ensuite envoyé vers une unité d'hydrogénation de monoxyde de carbone pour produire du méthane.

Le choix du SNG rend possible l'utilisation de l'ensemble des infrastructures dédiées au gaz naturel. Il est alors envisageable d'accéder au stockage massif existant sur le réseau gazier en particulier dans les cavités salines et aquifères sans restriction de volume injecté comme dans le cas du Power-to-Hydrogen, de profiter de la capacité de distribution en tout point du territoire du fait de l'infrastructure existante et enfin d'exploiter la diversification des possibilités d'utilisation présentée par le gaz naturel. Ce dernier peut être utilisé pour le chauffage, la mobilité et le transport des biens et des personnes, comme matière première pour la production de composants chimiques et permet, de plus, un retour sur l'énergie électrique, comme illustré en figure 1.1. Pour ce dernier point, deux voies sont possibles. La voie traditionnelle utilise les centrales à gaz, et des systèmes non-conventionnels intégrant des piles à combustibles peuvent également être mis en place. Les procédés mettant en œuvre cette dernière solution seront présentés par la suite.

En plus de la possibilité d'utiliser le réseau de gaz naturel, produire du SNG plutôt que de l'hydrogène présente d'autres avantages, notamment du fait des propriétés physico-chimiques de ces gaz, reprises dans le tableau 1.1 où sont indiqués les Pouvoirs Calorifiques Supérieur (PCS) et Inférieur (PCI), la masse volumique  $\rho$ , les plages d'inflammabilité et de détonation ainsi que l'Énergie Minimale d'Inflammation (EMI).

La densité énergétique des gaz considérés explique pourquoi il est préférable de stocker du méthane, notamment pour des systèmes embarqués, puisque pour un volume de stockage

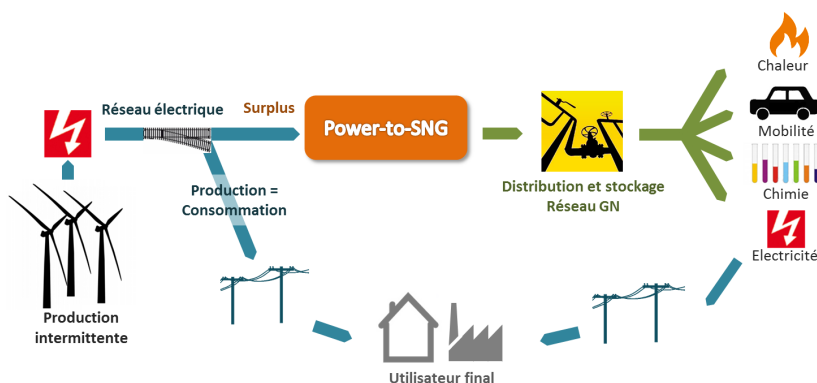


FIGURE 1.1 – Le concept Power-to-SNG comme solution à l’intégration des ressources renouvelables.

|               | PCI<br>$\text{MJ m}^{-3}$ | PCS<br>$\text{MJ m}^{-3}$ | $\rho$<br>$\text{kg m}^{-3}$ | Inflammabilité<br>$\%_{\text{vol}}$ | Détonation<br>$\%_{\text{vol}}$ | EMI<br>$\mu\text{J}$ |
|---------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| $\text{CH}_4$ | 33,7                      | 37,2                      | 0,67                         | 5 - 15                              | 6,3 - 13                        | 300                  |
| $\text{H}_2$  | 10,8                      | 12,8                      | 0,09                         | 4 - 75                              | 13 - 65                         | 20                   |

TABLEAU 1.1 – Données physico-chimiques de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  (CEA, 2011), à 288 K, 1 bar. Les plages d’inflammabilité et de détonation sont données dans l’air.

identique, le méthane contient 3,3 fois plus d’énergie que l’hydrogène. Concernant les aspects de sécurité, le stockage de méthane est plus sûr étant donné que ses plages d’inflammabilité et de détonation sont plus restreintes que celles de l’hydrogène, cela étant accentué par une énergie minimale d’inflammation de  $\text{H}_2$  quinze fois inférieure à celle de  $\text{CH}_4$ . Les atouts du méthane, notamment sa densité énergétique, ses aspects relatifs à la sécurité et son acceptabilité sociétale en font un bien meilleur candidat que l’hydrogène pour le stockage massif de l’énergie et sa distribution à distance.

### 1.1.2 Démonstrateurs Power-to-Gas

Gahleitner propose en 2013 une revue de l’ensemble des unités de Power-to-Gas installées et en prévision d’installation. Les 41 installations sélectionnées pour cette revue sont le plus souvent des démonstrateurs ou des usines-tests, le couplage au réseau gazier n’est que très rarement considéré et la fourniture d’électricité est stable, non-fluctuante. Seules quatre unités visent à produire du substitut de gaz naturel, les autres unités s’arrêtant à la production de  $\text{H}_2$ .

Parmi les quelques démonstrateurs Power-to-SNG actuellement en cours d’utilisation, on retiendra les unités mises en place par SolarFuel, devenu ETOGAS en 2013 et par Sunfire (Gahleitner, 2013; Benjaminsson *et al.*, 2013). Les efficacités présentées dans cette section sont calculées comme :

- le ratio entre la puissance contenue dans le gaz produit, calculée avec le PCS, et la facture énergétique électrique du procédé, pour l’efficacité classique,
- la puissance contenue dans le gaz produit, calculée avec le PCS, additionnée de la quantité de chaleur valorisable produite, rapportées à la facture énergétique électrique du procédé, dans le cas de l’efficacité de cogénération de SNG et de chaleur.

# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

Les études menées par ETOGAS portent sur des procédés de 25 kW, 250 kW et 6 MW en fonctionnement depuis 2009, 2012 et 2013 respectivement (Zuberbühler et Specht, 2012, 2013). Ces démonstrateurs visent à prouver la faisabilité technique et technologique de la production massive d'hydrogène par électrolyse et de la conversion de ce dernier en méthane par la réaction de Sabatier. Le SNG produit étant stocké localement, ces procédés ne font pas intervenir d'étape de mise aux spécifications du gaz obtenu. Ces trois démonstrateurs font appel à la technologie de l'électrolyse alcaline pour la production de  $H_2$ . L'électrolyse alcaline est utilisée à la pression atmosphérique pour les unités de 25 kW et 6 MW et entre 6 et 11 bar pour l'unité de 250 kW. Le fonctionnement de l'unité de 250 kW a été présenté lors de la Conférence Internationale sur le stockage des Énergies Renouvelables IRES en 2012 et 2013 (Zuberbühler et Specht, 2012, 2013), une illustration est proposée en figure 1.2.

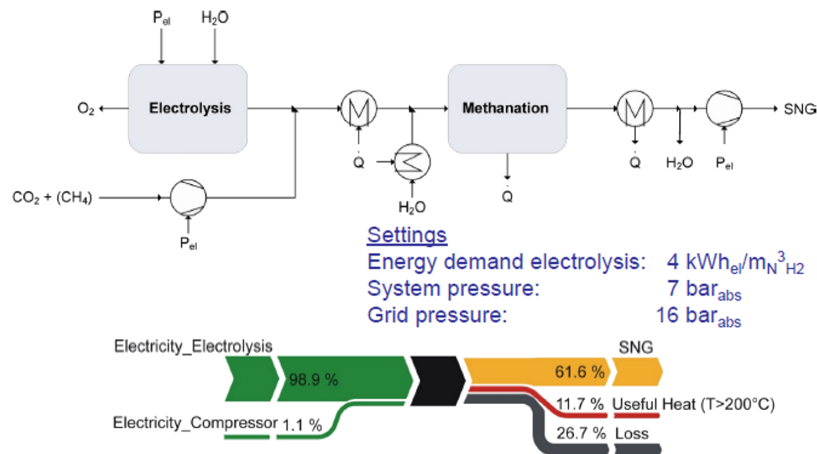


FIGURE 1.2 – Unité Power-to-Gas de 250 kW proposée par ETOGAS et ZSW, efficacité donnée par rapport au PCI du gaz produit (Zuberbühler et Specht, 2013).

Concernant les étapes de méthanation, des lits catalytiques fixes sont utilisés. Dans le cas de l'unité de 250 kW, la réaction a lieu à 5 bar, entre 523 K et 773 K. Deux réacteurs en cascade sont utilisés. Le premier est refroidi par une circulation d'eau à vaporiser et le second par une circulation de sels fondus. L'eau produite par la réaction est retirée entre les deux réacteurs et une partie des gaz produits est renvoyée en tête de l'étage. Il est observé que jusqu'à 773 K, température maximale testée, le catalyseur montre une très grande stabilité de fonctionnement. Il s'agit d'un catalyseur à base de nickel fourni par Topsøe. Les réacteurs sont alimentés avec un ratio  $H_2/CO_2$  stoechiométrique et la vitesse superficielle atteint  $1365 \text{ h}^{-1}$  exprimée par rapport au gaz d'alimentation sec dans des conditions standards de référence. Le gaz sortant du réacteur est refroidi et traverse une membrane filtrante isolant le méthane produit. Le perméat est renvoyé en entrée de réacteur pour augmenter la conversion des réactifs. La fraction molaire de méthane sur gaz sec obtenue en sortie de réacteur avoisine 92 % et est augmentée à 98,7 % après la filtration. L'efficacité démontrée de l'unité de 250 kW est de 55 % sur PCI (61 %<sub>PCS</sub>) alors que les simulations l'annonçaient à 62 %<sub>PCI</sub>. Le gaz produit n'est pas injecté sur le réseau. Concernant le projet de 6 MW, un stockage à 30 bar de l'hydrogène produit est prévu en sortie d'électrolyseur. Le  $CO_2$  servant à alimenter les réacteurs de méthanation provenant d'un digesteur et donc de biogaz, un lavage aux amines est mis en place pour extraire le  $CO_2$  du biogaz.

Les solutions commerciales envisagées par Sunfire (Mai, 2012; Von Olshausen, 2013; Benjaminsson *et al.*, 2013) font quant-à-elles intervenir l'Électrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température ou EVHT. L'efficacité du procédé Power-to-SNG annoncée par Sunfire avoisine

70 %<sub>PCI</sub>, soit environ 78 %<sub>PCS</sub>. Benjaminsson *et al.* (2013) l'évaluent à 87 %<sub>PCS</sub> en cogénération de chaleur et de méthane et à 62 %<sub>PCS</sub> en efficacité classique dans le cas où le CO<sub>2</sub> provient d'un réacteur de biogaz. Il semble que ce calcul fasse intervenir l'électrolyse alcaline plutôt que l'électrolyse haute température de la vapeur. Ce dernier procédé est illustré en figure 1.3.

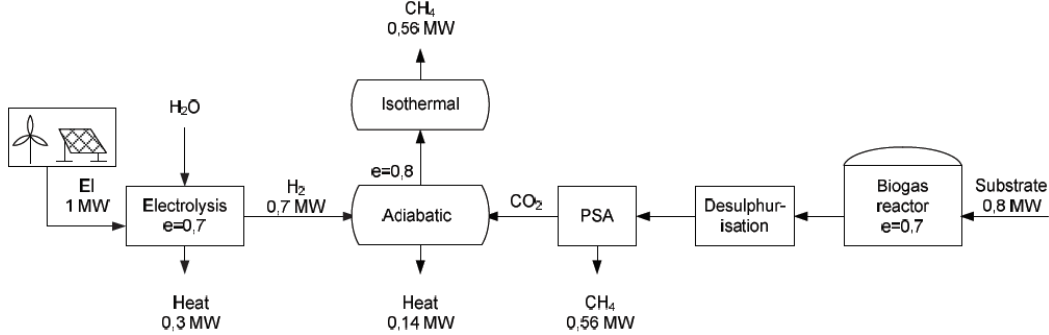


FIGURE 1.3 – Procédé Power-to-Gas proposé par Sunfire (Benjaminsson *et al.*, 2013).

Sunfire propose également une voie pour régénérer de l'électricité à partir de gaz naturel via le concept Gas-to-Power (Mai, 2012). Le gaz naturel alimente une pile à combustible à haute température produisant ainsi de l'électricité avec une efficacité du procédé complet évoluant entre 35 et 55 % et une efficacité de cogénération intégrant la production de chaleur valorisable au voisinage de 80 %. Les électrolyseurs à haute température intégrant des cellules à oxydes solides (SOEC) présentent la caractéristique de pouvoir fonctionner comme pile à combustible (Kazempoor et Braun, 2014) dans des conditions opératoires adaptées. Cette réversibilité permet d'avoir un procédé fonctionnant dans les deux modes alternativement : stockage et déstockage d'énergie électrique sur SNG.

### 1.1.3 Contraintes pour l'injection sur le réseau de gaz naturel

L'objectif ici est de produire un substitut de gaz naturel compatible avec les spécifications d'injection sur les réseaux de gaz naturel. Les données pour la France sont reportées dans le tableau 1.2. Les spécifications, stables depuis une dizaine d'années, portent sur le PCS du gaz, son indice de Wobbe  $\mathcal{W}$  calculé comme le ratio entre le PCS du gaz et la racine carrée de sa densité, sur les fractions de CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub> et enfin sur la teneur en H<sub>2</sub>O. Les données relatives à l'injection de biométhane issu de processus organiques sont semblables à celles-ci, excepté pour la limitation en CO<sub>2</sub> qui doit être inférieure à 2,5 % (GrDF, 2013).

|               |                                  | Gaz H  | Gaz B       |
|---------------|----------------------------------|--|-------------|
| PCS           | kWh/Nm <sup>3</sup>              | 10,7 - 12,8  | 9,5 - 10,5  |
| $\mathcal{W}$ | kWh/Nm <sup>3</sup>              | 13,4 - 15,7  | 11,8 - 13,0 |
| Composition   | $\%_{vol}$<br>mg/Nm <sup>3</sup> | CO < 2, CO <sub>2</sub> < 3, H <sub>2</sub> < 6<br>H <sub>2</sub> O < 55 |             |

TABEAU 1.2 – Spécifications sur la qualité et la composition du gaz distribué en France (Tilagone, 2004).

Deux réseaux existent en France, selon la plage du PCS du gaz présent. Le principal réseau est le réseau H, alimenté par du gaz provenant de Russie, mer du nord et Algérie ;

# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

le réseau B concerne le nord de la France, avec un approvisionnement provenant des Pays-Bas. Grâce à cette infrastructure, le territoire français est largement irrigué par le réseau de gaz naturel et de nombreuses zones de stockage en nappes aquifères et en cavités salines sont présentes, notamment dans la moitié nord du pays, comme indiqué sur la carte de la figure 1.4.

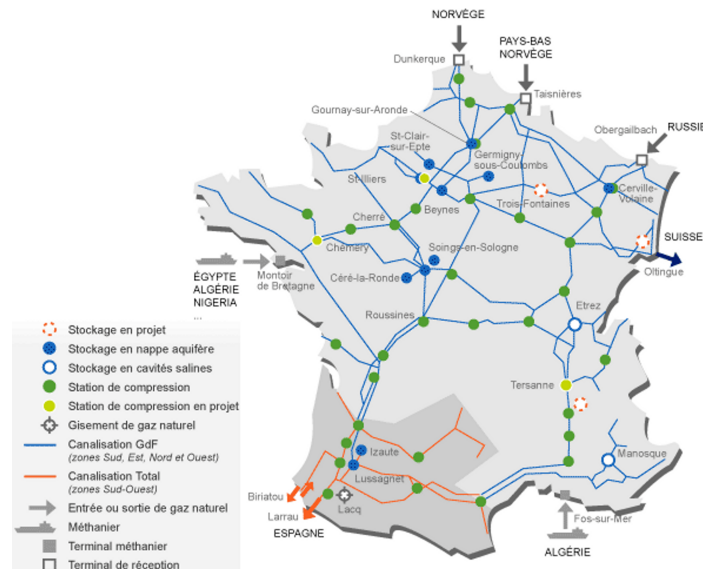


FIGURE 1.4 – Types et localisation des stockages de gaz naturel en France (EDF Média-thèque, 2013).

Pour conclure cette revue des procédés Power-to-SNG, il a été mis en évidence que de tels procédés font intervenir des unités élémentaires incontournables parmi lesquelles l'électrolyse de l'eau et la méthanation. L'architecture générale attendue pour un tel procédé est présentée en figure 1.5. Elle inclut une étape de mise aux spécifications pour l'injection du SNG sur le réseau de gaz naturel. Une architecture de procédé Gas-to-Power incluant une pile à combustible est proposée en parallèle.

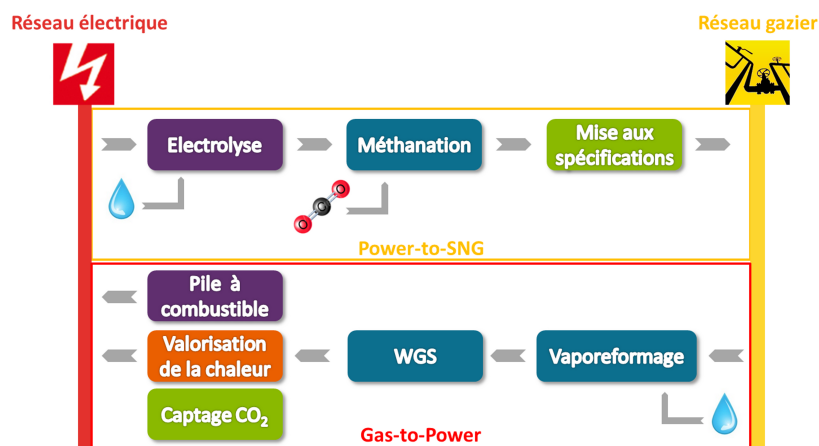


FIGURE 1.5 – Architecture générale des procédés Power-to-SNG et Gas-to-Power.

## 1.2 Électrolyse de la vapeur d'eau

L'électrolyse de la vapeur est proposée dans le cadre des procédés Power-to-SNG puisqu'il s'agit d'une réaction électrochimique qui, à partir de vapeur d'eau et d'énergie électrique, permet la production d'hydrogène et d'oxygène. Nous allons présenter ici la technologie retenue pour ces travaux, les éléments énergétiques liés à cette technologie, les données de la littérature sur les performances de production et de durabilité des cellules d'électrolyse ainsi que l'effet du changement d'échelle.

### 1.2.1 Différentes technologies d'électrolyses de l'eau

La réaction d'électrolyse de l'eau (réaction R 1.1) repose sur la dissociation de la molécule d'eau par l'application d'un champ électrique.



Différentes technologies d'électrolyseurs sont aujourd'hui recensées. Elles se caractérisent principalement par des différences au niveau de la température opératoire, de la phase de l'eau, des matériaux utilisés et de la maturité de développement (Malbrunot et Darkrim-Lamari, 2006; Petipas, 2013). Le diagramme 1.6 donne une représentation de ces technologies selon les domaines de tensions et de densités de courant atteints.

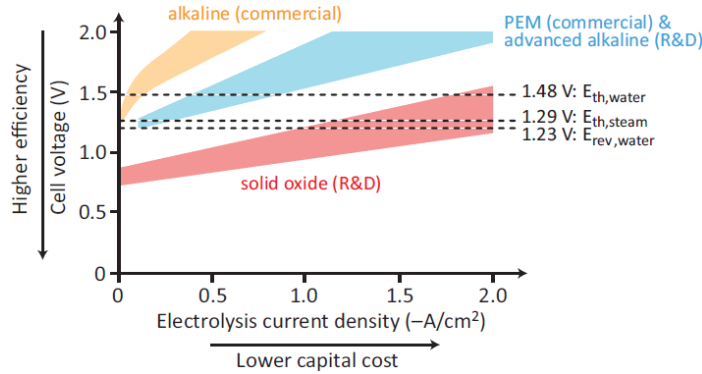


FIGURE 1.6 – Zones de fonctionnement typiques des différentes technologies d'électrolyseurs (Graves *et al.*, 2011).

**L'électrolyse alcaline** est la technologie la plus ancienne et par conséquent la plus développée industriellement. L'électrolyseur est composé de deux électrodes métalliques reliées par une solution aqueuse d'électrolyte contenant 25%<sub>mass</sub> à 40%<sub>mass</sub> d'hydroxyde de potassium ou de sodium. La température de fonctionnement est comprise entre 353 K et 433 K. Les porteurs de charges sont les ions hydroxydes  $\text{HO}^-$ .

**L'électrolyse à Membrane Échangeuse de Protons (PEM)** dont le fonctionnement est à basse température (323 K - 373 K), a été développée dans les années 1970 pour les applications spatiales. Dans ce cas, l'électrolyte est une membrane polymère solide et conductrice protonique. Cette technologie, encore au stade du développement, offre des avantages de compacité et de performance par rapport à la technologie alcaline.

**L'Électrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température (EVHT).** Il s'agit de la technologie retenue dans les présents travaux. Les électrolyseurs fonctionnent à des températures comprises entre 973 K et 1223 K. La cellule se présente sous la forme



## 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

d'un solide multicouche dont la structure sera détaillée par la suite. Le porteur de charge est l'ion  $O^{2-}$ . En fonctionnant à haute température, la chaleur nécessaire à la vaporisation est dissociée du besoin énergétique propre à l'électrolyse, ce qui permet de faire appel à une source d'énergie soit moins coûteuse que la ressource électrique pour l'étape de vaporisation (gaz, chaleur de réacteur nucléaire pour certains couplages), soit de recycler de la chaleur potentiellement produite dans le reste du procédé. Enfin, de part le développement historique de cette technologie, les électrolyseurs peuvent également fonctionner comme pile à combustible en adaptant les réactifs et la tension opératoire (Laguna-Bercero, 2012; Nguyen *et al.*, 2013b; Kazempoor et Braun, 2014).

### 1.2.2 Électrolyse de la vapeur à haute température

Une cellule SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) dédiée à l'EVHT est schématiquement représentée en figure 1.7. En fonctionnement électrolyseur, la demi-réaction électrochimique à la cathode ou électrode à hydrogène est :



Elle est complétée par la deuxième demi-réaction de l'anode, ou électrode à oxygène :

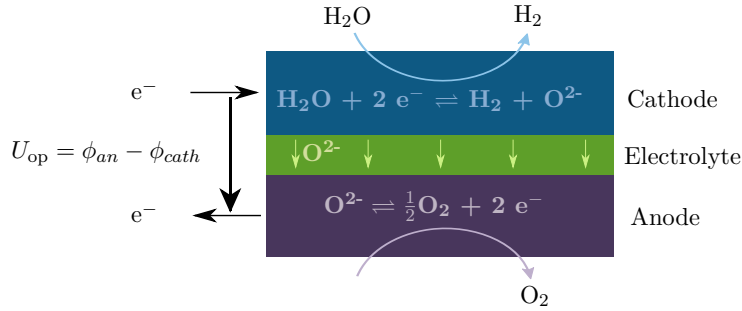


FIGURE 1.7 – Schéma d'une cellule à oxydes solides en fonctionnement électrolyseur.

La technologie des cellules à haute température SOEC est issue de l'adaptation de la technologie des piles à combustible à oxydes solides SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) développée dans les années 1970 (Singhal, 2003). La cathode, ou électrode à hydrogène est une électrode volumique poreuse composée d'un alliage de *cermet* (*ceramique* et *métal*), souvent à base de Nickel et de Zircone Stabilisée à l'oxyde d'Yttrium (Ni-YSZ). L'électrolyte est une solution d'oxydes solides conductrice ionique, généralement de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium (YSZ). Le matériau constituant l'anode, ou électrode à oxygène, est généralement une solution d'oxydes solides conductrice électronique comme le Manganite de Lanthane dopé au Strontium (LSM) ou conductrice mixte comme le FerroCobaltite de Lanthane dopé au Strontium (LSCF).

La réaction électrochimique a lieu lorsque les gaz contenus dans le volume poreux, les ions  $O^{2-}$  conduits par la phase conductrice ionique et les électrons conduits par la phase conductrice électronique sont en contact. Les points de rencontre de ces trois phases sont appelés zones de triple contact. Les électrodes doivent donc présenter une forte densité de zones de triple contact et des propriétés catalytiques envers la demi-réaction d'oxydo-réduction asso-

ciée. Leur microstructure et leurs propriétés tant physiques que mécaniques sont donc des paramètres influençant fortement les performances des électrolyseurs. On distinguera deux grandes catégories de cellules, les cellules à électrode support et les cellules à électrolyte support. En effet, une des couches de la cellule doit assurer la fonction de tenue mécanique, et est plus épaisse que les autres couches mises en jeu. Soit l'électrode à hydrogène assure cette fonction, son épaisseur est alors de 500  $\mu\text{m}$  et celle de l'électrolyte est de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ ; soit l'électrolyte sert de support, il a alors une épaisseur comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$  et celle de l'électrode à hydrogène est entre 30  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ . La conductivité ionique de l'électrolyte étant inférieure à la conductivité électronique de l'électrode support, réduire l'épaisseur de l'électrolyte comme dans le cas des cellules à électrode support permet une amélioration globale de la conductivité de la cellule. Du fait de ces architectures différentes, on peut supposer que les comportements de ces deux types de cellules seront différents au cours des utilisations.

### 1.2.3 Éléments énergétiques de la réaction

La réaction d'électrolyse nécessite un apport minimal d'énergie sous forme électrique et thermique qui correspond à la variation de l'énergie de Gibbs  $\Delta_r G$  pour la part électrique et au terme  $T\Delta_r S$ , où  $\Delta_r S$  est la variation d'entropie, pour la part thermique (Freund et Lucchese, 2012). L'apport total nécessaire correspond à la variation de l'enthalpie au cours de la réaction  $\Delta_r H$  (voir eq.1.1).

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S \quad (1.1)$$

L'enthalpie de réaction est la différence d'enthalpie de formation  $\Delta_f H$  entre les espèces produites et les espèces réactives à la température et pression de réaction, comme indiqué dans l'équation 1.2. L'enthalpie de réaction est uniquement fonction de la température dans l'hypothèse des gaz parfaits.

$$\Delta_r H = \Delta_f H_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}\Delta_f H_{\text{O}_2} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.2)$$

Quant à  $\Delta_r G$ , elle est fonction du potentiel chimique des réactifs et des produits dans les conditions de la réaction (Prigogine et Kondepudi, 1999). Dans l'hypothèse des gaz parfaits et pour le cas de l'électrolyse de la vapeur d'eau, on obtient l'expression 1.3 où  $x_{\text{H}_2}$  et  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  sont respectivement les fractions molaires de  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à l'électrode à hydrogène,  $x_{\text{O}_2}$  est la fraction molaire d'oxygène à l'électrode à oxygène,  $P^0$  la pression standard et  $R$  la constante des gaz parfaits.

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \left( \frac{x_{\text{H}_2} \sqrt{P/P^0} x_{\text{O}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1.3)$$

L'évolution de ces fonctions thermodynamiques en fonction de la température pour la pression atmosphérique et pour une pression de 30 bar est donnée en figure 1.8. On note une discontinuité pour  $\Delta_r H$  et  $T\Delta_r S$  à 373 K liée au palier de vaporisation de l'eau. Le passage en phase vapeur permet un gain d'environ 15 % sur le besoin de la réaction. Il est observé expérimentalement que ce dernier ne varie quasiment pas avec la température et la pression lorsque l'eau est en phase vapeur. Par contre, l'augmentation de la température d'électrolyse fait diminuer le besoin électrique de la réaction et augmenter le besoin thermique. La mise sous pression a l'effet inverse. Il est également observé que  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r G$  sont toujours

1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

positives, cela impliquant que la réaction d'électrolyse est respectivement endothermique et non spontanée.

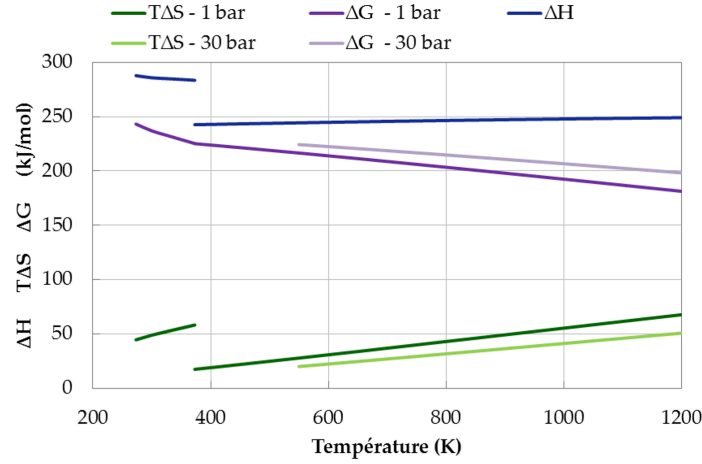


FIGURE 1.8 – Évolution de  $\Delta_r H$ ,  $T\Delta_r S$  et  $\Delta_r G$  pour l'électrolyse de l'eau.

#### 1.2.4 Tensions d'électrolyse de référence

Les grandeurs thermodynamiques permettent de calculer les tensions caractéristiques de l'électrolyse que sont la tension thermoneutre et la tension à l'équilibre réversible (O'Brien, 2008). Quelques valeurs de tensions usuelles sont précisées en annexe A. La tension thermoneutre  $U_{tn}$  correspond à la tension à appliquer aux électrodes de la cellule d'électrolyse pour que le régime de fonctionnement de la cellule soit adiabatique et isotherme. Elle est calculée à l'aide de l'équation 1.4 où  $\mathcal{F}$  est la constante de Faraday, le coefficient 2 provenant du nombre d'électrons échangés dans les demi-réactions électrochimiques considérées R 1.2 et R 1.3.

$$U_{tn} = \frac{\Delta_r H(T)}{2\mathcal{F}} \quad (1.4)$$

L'efficacité d'électrolyse est utilisée pour qualifier la performance du réacteur (O'Brien, 2008). Elle est définie dans l'équation 1.5 et quantifie le besoin énergétique total de la réaction représenté par la tension thermoneutre par rapport à l'énergie fournie au réacteur sous forme électrique par l'application de la tension opératoire  $U_{op}$ .

$$\eta = \frac{U_{tn}}{U_{op}} \quad (1.5)$$

Si la tension appliquée est égale la tension thermoneutre, le réacteur est en régime autothermique et l'efficacité d'électrolyse vaut 100 %. L'énergie nécessaire à la réaction est totalement apportée sous forme électrique et l'endothermicité de la réaction est compensée par l'échauffement dû aux irréversibilités accompagnant la réaction. Pour une tension opératoire supérieure à  $U_{tn}$ , le régime de fonctionnement est exothermique. Le dégagement de chaleur dû aux irréversibilités est supérieur au besoin thermique de la réaction et globalement, le réacteur électrochimique s'échauffe, l'efficacité de l'électrolyse se dégrade. Dans le cas où la tension opératoire est inférieure à  $U_{tn}$ , alors le besoin thermique de la réaction d'électrolyse n'est que partiellement comblé par l'échauffement thermique lié aux irréversibilités et donc le réacteur se refroidit si un apport de chaleur extérieur n'est pas assuré. Le fonctionnement est alors qualifié d'allothermique et l'efficacité d'électrolyse est supérieure à 100 %.

La tension minimale pour dissocier la molécule d'eau et produire de l'hydrogène et de l'oxygène est appelée tension à l'équilibre réversible ou encore tension de Nernst  $U_{\text{Nernst}}$ . Elle correspond au besoin électrique de la réaction et est donnée par l'expression 1.6, écrite pour la réaction d'électrolyse R 1.1. Puisque  $\Delta_r G$  dépend de la température, de la pression et de la composition des gaz aux électrodes, alors  $U_{\text{Nernst}}$  est également dépendante de ces paramètres. À cette tension, le courant observé est nul.

$$U_{\text{Nernst}} = \frac{\Delta_r G(T, P)}{2\mathcal{F}} = \frac{\Delta_r G^0(T)}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{x_{\text{H}_2} \sqrt{P/P^0} x_{\text{O}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1.6)$$

### 1.2.5 Fonctionnement d'une cellule d'électrolyse : tension et production

La production d'hydrogène  $\dot{n}_{\text{H}_2 r}$  (mol/s) est liée au courant  $I$  (A) traversant la cellule par la loi de Faraday (eq.1.7). Dans le cas de l'EVHT, on suppose que le rendement faradique est de 100 %, *i.e.* le déplacement de chaque ion  $\text{O}^{2-}$  est lié au déplacement de 2 électrons et inversement. Cela suppose que le système n'a pas de fuite électronique et que l'hydrogène produit ne subit pas de recombinaison. Par convention,  $I$  est négatif en fonctionnement électrolyse et positif en fonctionnement pile à combustible.

$$\dot{n}_{\text{H}_2 r} = \frac{-I}{2\mathcal{F}} \quad (1.7)$$

Lors de l'application d'une tension aux électrodes de la cellule supérieure à  $U_{\text{Nernst}}$  et en présence de réactifs, on observe la production de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  et l'apparition d'un courant  $I$  de densité surfacique  $j$  dans la cellule électrochimique. Les cellules d'électrolyse étant des réacteurs surfaciques, les grandeurs extensives comme le courant et la quantité de réactifs sont rapportées à la surface électrochimiquement active. Dès lors que ce courant apparaît, des irréversibilités l'accompagnent, se traduisant par la nécessité d'ajouter à la tension de Nernst une surtension pour garantir le niveau de production d'hydrogène. Trois types de surtensions sont recensés (Ni *et al.*, 2006; Noren et Hoffman, 2005) :

- les surtensions d'activation**  $\eta_{act}$ , dues aux réactions de transfert de charges se déroulant dans les zones de triple contact des électrodes, elles apparaissent donc dès le départ sur la courbe de production - tension opératoire,
- les surtensions ohmiques**  $\eta_{ohm}$ , dues à la perte de tension ohmique dans les milieux conducteurs de la cellule, principalement l'électrolyte, et dans les résistances de contact des points de collectage du courant. Elles sont proportionnelles à la production et correspondent à la partie linéaire de la courbe de production - tension,
- les surtensions de concentration**  $\eta_{conc}$ , observées pour les fortes densités de courant, pour lesquelles les réactifs sont quasiment épuisés et leur accès à la zone réactive est gêné par les gaz produits. Les surtensions de concentration, liées au transfert de masse, sont visibles en fin de courbe production - tension où la production stagne malgré l'élévation de la tension.

Chacune de ces surtensions dépend de la densité de courant, des débits et de la composition des gaz alimentant les électrodes, de la température, de la pression et de la microstructure de la cellule (Boudellal, 2007). La tension opératoire  $U_{op}$  et la tension de Nernst  $U_{\text{Nernst}}$  sont reliées par :

$$U_{op}(j) = U_{\text{Nernst}} + \eta_{act}(j) + \eta_{ohm}(j) + \eta_{conc}(j) \quad (1.8)$$

# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

Le tracé expérimental de la tension en fonction de la densité de courant, dénotant la production d'hydrogène, est appelé courbe de polarisation. Un exemple simplifié est proposé en figure 1.9. Le courant maximal atteignable correspondant à la conversion totale de la vapeur entrante en hydrogène est le courant limite  $j_{lim}$ .

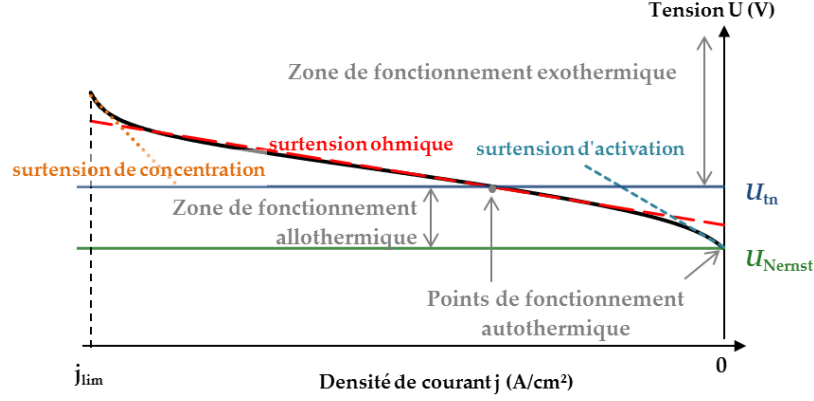


FIGURE 1.9 – Courbe de polarisation ou de tension - production d'une cellule électrochimique.

De façon générale, l'Area Specific Resistance ASR exprimée en  $\Omega \text{ cm}^2$  est utilisée pour caractériser expérimentalement la performance d'un électrolyseur. Ce paramètre représente la variation locale de la tension selon la densité de courant (Petitjean *et al.*, 2011; Brisse *et al.*, 2008). Il est calculé avec l'expression suivante :

$$ASR = \left| \frac{\partial (\eta_{act}(j) + \eta_{ohm}(j) + \eta_{conc}(j))}{\partial j} \right| \quad (1.9)$$

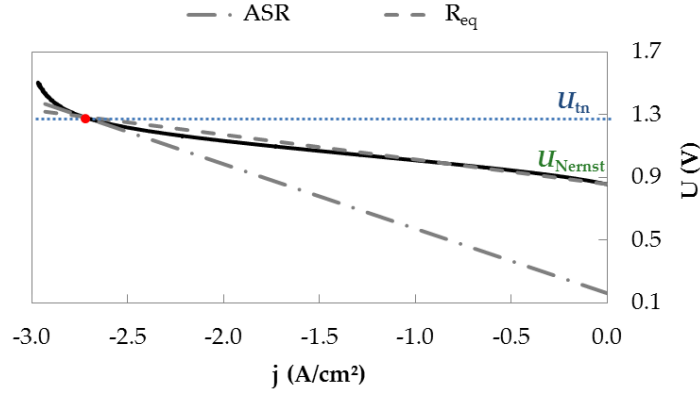
Ce paramètre traduit la réponse d'une cellule à une sollicitation dans un cas de fonctionnement précis et varie avec la température, la pression, le taux de conversion de la vapeur et le débit de réactifs.

D'autres auteurs ont recours à la résistance équivalente  $R_{eq}$  qui peut être utilisée dans les modèles à zéro dimension (Singhal, 2003) et dont l'expression est :

$$R_{eq} = \frac{U_{Nernst} - U_{op}}{j} = \frac{\eta_{act}(j) + \eta_{ohm}(j) + \eta_{conc}(j)}{|j|} \quad (1.10)$$

L'avantage de  $R_{eq}$  est que seule la connaissance de  $j$ ,  $U_{op}$  et  $U_{Nernst}$  est requise et ainsi, ce paramètre peut être calculé à tout instant et sans interrompre le fonctionnement de la cellule pour réaliser une courbe de polarisation, nécessaire à la détermination de l'ASR. Ces deux paramètres sont illustrés sur la courbe de polarisation en figure 1.10 où ils sont représentés par la pente des courbes tracées en gris. On relève, par exemple dans ce cas, les valeurs figurant dans le tableau 1.3. Dans la zone linéaire, c'est-à-dire pour 1,1 V, les valeurs d'ASR et de  $R_{eq}$  sont très proches alors que dans la zone où les surtensions de concentration deviennent prépondérantes, *i.e.* pour 1,29 V, on observe que l'ASR, ou la pente de la courbe de polarisation devient très importante alors que  $R_{eq}$  a augmenté mais dans une moindre mesure.

Un dernier élément caractéristique du point de fonctionnement d'une cellule est le taux de conversion de la vapeur, noté SC pour Steam Conversion rate. Il est défini comme la quantité de vapeur qui réagit électrochimiquement rapportée à la quantité de vapeur totale

FIGURE 1.10 – Différence entre les paramètres ASR et  $R_{eq}$ .

|          |                       |      |      |
|----------|-----------------------|------|------|
| Tension  | V                     | 1,1  | 1,29 |
| ASR      | $\Omega \text{ cm}^2$ | 0,13 | 0,41 |
| $R_{eq}$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | 0,14 | 0,16 |

TABLEAU 1.3 – Mesures d'ASR et de  $R_{eq}$  sur une même courbe de polarisation.

alimentant la cellule. Il est calculé en pratique avec l'expression 1.11 où  $S$  est la surface active de la cellule et  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},e}$  le débit de vapeur alimentant cette surface en mol/s.

$$SC = \frac{-jS}{2\mathcal{F}\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},e}} \quad (1.11)$$

## 1.2.6 Performance et vitesse de dégradation des cellules d'électrolyse

### 1.2.6.1 Performance

Les performances des cellules d'électrolyse sont bien souvent ramenées à la caractérisation de quelques paramètres dont la densité de courant obtenue pour une tension opératoire donnée, le taux de conversion de la vapeur d'eau, l'ASR et la résistance électrique équivalente  $R_{eq}$ . La tension opératoire permet de qualifier le fonctionnement de l'électrolyseur par le calcul de l'efficacité énergétique alors que la densité de courant quantifie, à une tension fixée, l'hydrogène produit par unité de surface du réacteur.

Pour des cellules à électrode support décrites et étudiées par Petitjean *et al.* (2011), les ASR observées à 1073 K, dans une zone proche de la tension de Nernst et avec une atmosphère composée de 90%  $\text{H}_2\text{O}$  et 10%  $\text{H}_2$  varient entre 0,45  $\Omega \text{ cm}^2$  et 0,48  $\Omega \text{ cm}^2$  pour les cinq cellules testées. Les performances obtenues par Schefold *et al.* (2012) dans une atmosphère composée de 80%  $\text{H}_2\text{O}$ , 10%  $\text{H}_2$  et 10%  $\text{N}_2$ , soit un ratio  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  de 11/88 indiquent à 1045 K une valeur d'ASR dans la zone linéaire de 0,22  $\Omega \text{ cm}^2$  pour une cellule à électrode support et aux matériaux identiques à ceux des cellules Petitjean *et al.* (2011) pour les couches principales. Ces valeurs sont comparables avec celles obtenues par Brisse *et al.* (2008) : pour des teneurs en vapeur de 30% et 82%, le reste étant un mélange de  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$ , l'ASR mesurée à 1073 K varie entre 0,69  $\Omega \text{ cm}^2$  et 0,42  $\Omega \text{ cm}^2$  respectivement.

1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

### 1.2.6.2 Vitesse de dégradation

Mansuy (2012) a étudié la dégradation de performances de la cellule commerciale ASC4 pour différentes intensités de fonctionnement (étude en pilotage galvanostatique) et différents taux de conversion SC. La cellule ASC4 est une cellule commerciale fournie par H.C.Starck. Elle est à électrode support, à base de LSCF pour l'électrode à oxygène, de 8YSZ pour l'électrolyte et de Ni-YSZ pour l'électrode à hydrogène. Dans cette étude, différents essais ont été réalisés en mode galvanostatique avec un débit d'alimentation cathodique constant et égal à 12 NmL/min/cm<sup>2</sup>. La consigne de courant est adaptée en début de chaque essai afin d'obtenir des valeurs de SC de 14 %, 34 % et 55 % et est conservée pendant toute la durée de l'essai. Les résultats retraçant l'évolution temporelle de la tension sont présentés en figure 1.11. Les valeurs numériques associées figurent dans la partie supérieure du tableau 1.4.

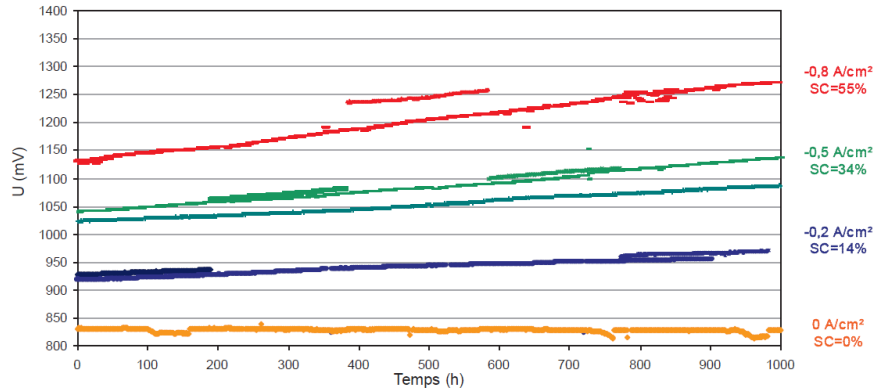


FIGURE 1.11 – Évolution de la tension de cellule à  $T = 1073$  K, débit cathodique de 12 NmL/min/cm<sup>2</sup> avec H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 10/90, 100 % air côté anodique (Mansuy, 2012).

On remarque ici que l'évolution de la tension est une fonction linéaire du temps et selon la valeur du courant appliqué (et donc la valeur de SC), la vitesse de dégradation de la tension varie : plus SC et  $j$  sont importants, plus la dégradation est rapide. La dégradation des performances est représentée par la variation de la tension par millier d'heures de fonctionnement (voir tableau 1.4). La grandeur relative  $\Delta U_r$  est exprimée par rapport à la tension mesurée en début de durabilité.

| $j$<br>A cm <sup>-2</sup> | SC<br>% | $U_{\text{ini}}$<br>V | $\Delta U$<br>mV/kh | $\Delta U_r$<br>%/kh |
|---------------------------|---------|-----------------------|---------------------|----------------------|
| 0                         | 0       | 0,83                  | 0                   | 0                    |
| -0,2                      | 14      | 0,92                  | 40                  | 4,3                  |
| -0,5                      | 34      | 1,02                  | 82                  | 8,0                  |
| -0,8                      | 55      | 1,15                  | 142                 | 13                   |
| -0,5                      | 70      | 1,16                  | 142                 | 12                   |
| -0,5                      | 83      | 1,26                  | 181                 | 14                   |

TABLEAU 1.4 – Dégradations moyennes des cellules commerciales ASC4 à 1073 K, débit cathodique de 12 NmL/min/cm<sup>2</sup> avec H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 10/90, lors d'essais de 1000 h (partie supérieure), et mesurées à -0,5 A cm<sup>-2</sup> avec adaptation du débit, lors d'essais de 200 h (partie inférieure), (Mansuy, 2012).

Mansuy (2012) remarque également que pour des taux de conversion élevés obtenus lors de fonctionnements à  $-0,5 \text{ A cm}^{-2}$ , la dégradation observée exprimée en termes de  $\Delta U_r$  augmente avec SC (partie inférieure du tableau 1.4). Dans ce cas, il semble que la valeur de SC et / ou la tension influence la vitesse de dégradation de la tension, indépendamment de la valeur du courant. On retrouve une illustration de ces valeurs en figure 1.12 où pour différentes stratégies de pilotage, l'influence sur la variation de l'ASR (notée R dans cette représentation) est relevée.

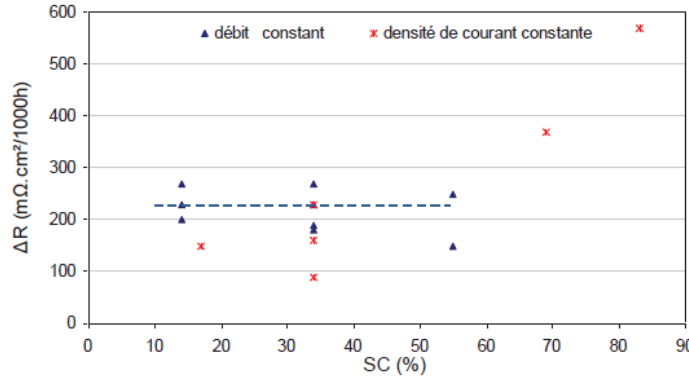


FIGURE 1.12 – Évolution de la vitesse de dégradation de l'ASR selon le taux de conversion, pour des pilotages à densité de courant constante ( $-0,5 \text{ A cm}^{-2}$ ) ou à débit cathodique constant ( $12 \text{ NmL/min/cm}^2$ ),  $T = 1073 \text{ K}$ , avec  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 10/90$ , 100 % air côté anodique (Mansuy, 2012).

Globalement, quel que soit le mode de pilotage (iso-débit ou iso-courant), si le taux de conversion de la vapeur SC est en deçà de 55 %, alors la dégradation est inférieure à  $300 \text{ m}\Omega\text{cm}^2/\text{kh}$ . A contrario, si le paramètre SC augmente jusqu'à 70 % voire 83 %, alors on observe une forte augmentation de la dégradation de l'ASR atteignant 380 et  $582 \text{ m}\Omega\text{cm}^2/\text{kh}$  respectivement, la tension variant entre 1,15 et 1,20 V et entre 1,25 et 1,30 V, respectivement. Une telle dégradation peut être soit la conséquence d'une forte valeur de tension, soit la conséquence d'un taux de conversion élevé, conduisant à un appauvrissement très marqué de la vapeur d'eau dans la zone active.

Parmi les phénomènes physico-chimiques expliquant cette dégradation de performances, il est observé un changement de phase cubique à quadratique de YSZ dans la couche fonctionnelle du cermet. La phase quadratique étant environ quatre fois moins conductrice que la phase cubique, cette modification de la structure induit une augmentation de la résistance de la cellule. D'autres phénomènes parmi lesquels le délaminage de l'électrode à oxygène ou la coalescence des grains de nickel dans l'électrode à hydrogène sont des causes de la dégradation des performances électrochimiques des cellules.

Les travaux de Mansuy (2012) montrent ici que selon la stratégie de pilotage choisie lors du fonctionnement (galvanostatique, potentiostatique, iso-débit) la dégradation résultante peut être différente. Cependant, il n'est pas clairement établi quel paramètre de fonctionnement est responsable de la dégradation de performances. Est-ce la valeur de la densité de courant  $j$ , du taux de conversion SC ou alors de la tension opératoire qui est/sont responsables des dégradations observées ?

Par ailleurs, durant des tests en mode galvanostatique de 9000 heures, Schefold *et al.* (2012) observent une dégradation  $\Delta U_r$  évaluée à  $3,8 \text{ \%/kh}$  pour une durabilité menée à  $j = -1 \text{ A cm}^{-2}$ , soit  $SC = 36\%$ , à  $1048 \text{ K}$ , avec une teneur en vapeur de 80% en entrée. La valeur initiale de la tension est 1,06 V. Deux sources de dégradation sont identifiées :



## 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

l'augmentation de la résistance de l'électrolyte et la dégradation des électrodes. La cellule testée ici montre de très bonnes performances initiales, la dégradation observée en termes de variation relative est inférieure à celles observées par Mansuy (2012). Il semble que la cellule testée par Schefold *et al.* (2012) ait de meilleures performances et soit plus durable que la cellule étudiée par Mansuy (2012) et commercialisée depuis 2009.

Un autre phénomène menant à la dégradation de la performance de la cellule est sa rupture mécanique, conduisant au mélange des deux atmosphères aux électrodes. Du fait des matériaux céramiques utilisés dans les différentes couches de la cellule et de leur mise en place par assemblage thermique, la cellule est fragile. Le domaine plastique des déformations est restreint et donc, en cas de contrainte mécanique forte, la rupture de cellule intervient. Il est reporté que les cellules à électrode support sont plus fragiles que les cellules à électrolyte support (Freund et Lucchese, 2012).

Enfin, suivant la tension opératoire, un gradient thermique est observé dans la cellule. De nombreux travaux se sont intéressés à la probabilité de rupture de la cellule en fonction de la valeur de ce gradient (Nakajo *et al.*, 2009; Anandakumar *et al.*, 2010). Dans l'étude proposée par Nakajo *et al.* (2009), les auteurs montrent que plus le gradient thermique est petit (de l'ordre de 0 à 10 K/cm) plus la probabilité de rupture est faible (de l'ordre de  $10^{-4}$ ).

### 1.2.6.3 Effet de la pression opératoire

L'effet de la pression opératoire sur les performances des cellules d'électrolyse et leur dégradation est encore peu connu. Les études thermodynamiques montrent que la tension de Nernst s'élève avec la pression, ce qui est a priori défavorable. Néanmoins, la mise sous pression accélère la cinétique de réaction et diminue les résistances internes dues à la diffusion gazeuse, ce qui finalement conduit à une amélioration des performances de la cellule (Sun *et al.*, 2012). Ces tendances se retrouvent expérimentalement dans les travaux de O'Brien *et al.* (2012) où un empilement de dix cellules est testé entre 0,85 bar et 6,90 bar. Les courbes de polarisation mesurées aux bornes de 2 cellules sont présentées en figure 1.13.

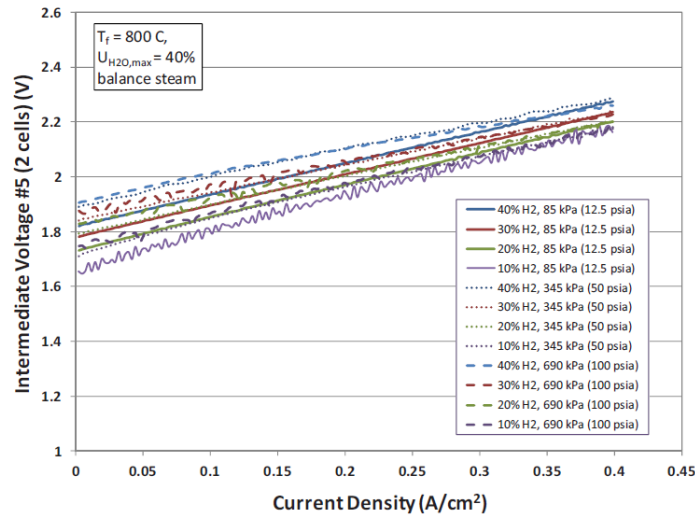


FIGURE 1.13 – Courbes de polarisation pour différentes compositions et pressions opératoires (O'Brien *et al.*, 2012).

La courbe obtenue avec la plus haute pression testée présente une pente plus faible par rapport aux courbes réalisées à des pressions plus basses, toutes choses étant égales par ailleurs. On remarque que la zone de courant limite n'est pas atteinte, l'effet de la pression

sur la valeur du courant limite n'est donc pas visible. Ces courbes illustrent également la variation de la tension de Nernst avec la pression et la composition.

À partir de ces données, il est possible de caractériser l'influence de la pression sur la valeur de  $R_{eq}$  par la loi 1.12, également utilisée sous une forme modifiée par Wendel et Braun (2012). L'effet de la pression sur la variation de  $R_{eq}$  est visible en figure 1.14.

$$R_{eq}(P) = R_{eq}(P^0) \left( \frac{P}{P^0} \right)^{-0,09} \quad (1.12)$$

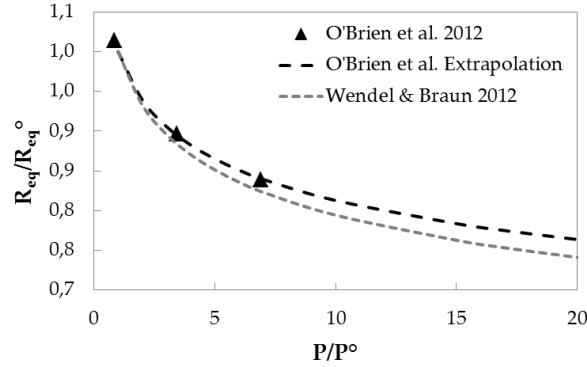


FIGURE 1.14 – Données expérimentales et régressions pour une pression variant de 0,85 bar à 6,9 bar à  $T = 1073$  K,  $H_2/H_2O = 10 / 90$  (O'Brien *et al.*, 2012; Wendel et Braun, 2012).

### 1.2.7 Performances et vitesse de dégradation à l'échelle de l'empilement

Une unité d'électrolyse est constituée de plusieurs empilements de motifs élémentaires nommés SRU pour Single Repeat Unit, constitués eux-mêmes (voir figure 1.15) :

**de la cellule d'électrolyse** avec ses deux électrodes de part et d'autre de l'électrolyte,

**de plaques d'interconnexion** assurant la liaison électronique entre deux cellules adjacentes avec une perte ohmique minimale. Le matériau utilisé doit être bon conducteur électronique, neutre chimiquement dans des atmosphères oxydantes et réductrices afin de ne pas empoisonner les électrodes et enfin, son coefficient de dilatation thermique doit être proche de celui de la cellule pour assurer une bonne cohérence mécanique de l'ensemble (Freund et Lucchese, 2012). Ces plaques doivent également assurer une distribution des gaz la plus homogène possible sur la surface active des cellules,

**de joints d'étanchéité** assurant la séparation entre l'atmosphère oxydante de l'anode et l'atmosphère réductrice de la cathode de la cellule adjacente. L'utilisation d'une pâte de verre ou vitrocéramique représente la solution actuellement mise en place.

On comprendra aisément que l'ajout de ces éléments aux propriétés particulières peut engendrer des modifications de la performance de production et de la durabilité. Les principaux travaux portant sur l'étude des performances et de la durée de vie d'empilements ont été réalisés par Petitjean *et al.* (2011) et Zhang *et al.* (2012) et de nouveaux résultats ont très récemment été obtenus au CEA (Di Iorio *et al.*, 2014; Reytier *et al.*, 2014).

En plus des phénomènes de dégradation des performances propres aux cellules partiellement identifiés précédemment, d'autres sources de dégradation peuvent s'ajouter du fait des composants requis pour l'empilement. Le diagramme 1.16 reprend les principales sources de dégradation observées dans les systèmes comportant des cellules à oxydes solides.

# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

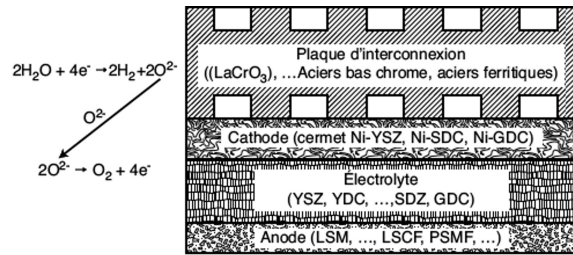


FIGURE 1.15 – Motif élémentaire d'un empilement d'électrolyse (Freund et Lucchese, 2012).

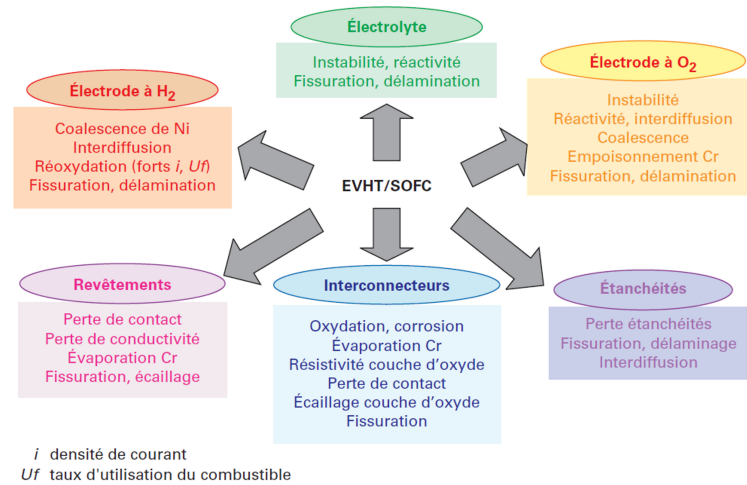


FIGURE 1.16 – Principaux phénomènes impliquant la dégradation de performances pour les SOEC / SOFC (Lefebvre-Joud *et al.*, 2010).

Petitjean *et al.* (2011) s'attachent à montrer les différences de performance entre une cellule seule et une cellule intégrée dans un empilement de cinq cellules, qui est utilisé par la suite pour un essai en durabilité de 2700 heures. Les cellules utilisées sont les mêmes que celles étudiées par Mansuy (2012). L'étude de durabilité menée à  $j = -0,5 \text{ A cm}^{-2}$ , SC valant 25 %, à 1073 K, avec une atmosphère cathodique telle que H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O vaut 10/90. La tension initiale est de 1,0 V et montre une dégradation comprise entre 7 et 13 %/kh par cellule, ce qui est du même ordre de grandeur, quoique légèrement supérieur aux valeurs obtenues par Mansuy (2012) qui étaient alors de 4,3 et 8,0 %/kh pour des taux de conversion de 14 % et 34 % et une tension opératoire initiale de 0,92 et 1,02 V respectivement.

Par ailleurs, du fait de l'empilement de plusieurs cellules, Petitjean *et al.* (2011) relèvent comme valeur d'ASR pour chaque cellule en moyenne  $0,47 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , alors que l'ASR totale de l'empilement s'élève à  $2,52 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ . Cela implique une résistance additionnelle due aux divers éléments d'interconnexion et aux interfaces de contact de  $34 \text{ m} \Omega \text{ cm}^2$  par cellule.

Les travaux de Zhang *et al.* (2012) décrivent les performances observées lors d'essais de durabilité de 1000 heures de plusieurs technologies d'empilements comportant jusqu'à dix cellules. Un empilement de dix cellules montre une dégradation exprimée en termes d'ASR de 4,7 %/kh pour une densité de courant fixée à  $-0,25 \text{ A cm}^{-2}$ , une valeur de SC de 23 %, une tension initiale de 1,3 V et une valeur d'ASR initiale de  $1,69 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ . La tension se dégrade de 1,5 à 11,3 %/kh selon la cellule de l'empilement considérée. Les taux de dégradation observés ici sont moindres que précédemment, malgré une tension opératoire importante. Cette différence peut s'expliquer par l'utilisation de cellules différentes en termes de matériaux notamment, puisqu'il s'agit de cellules à électrolyte support à base de Zircone

stabilisée au Scandium ScSZ, avec des électrodes composées de NiCe pour le côté hydrogène et LaCoFe pour l'électrode à air. Zhang *et al.* (2012) ont aussi testé un empilement de cinq cellules commerciales à électrode support. Les matériaux de cellules utilisés sont identiques à ceux des cellules utilisées par Petitjean *et al.* (2011) et Mansuy (2012). La dégradation de la tension pour un mélange composé à 70% de vapeur est évaluée à 3,2 %/kh pour  $j = -0,20 \text{ A cm}^{-2}$ , soit une valeur de SC de 40 % et une tension initiale de 0,90 V.

Les travaux récents menés au CEA Liten (Di Iorio *et al.*, 2014; Reytier *et al.*, 2014) concernent des empilements de 3, 10 et 25 cellules à électrode support, similaires à celle qui sera utilisée pour les présents travaux. Lors d'essais menés à 1073 K, à  $-1,8 \text{ A cm}^{-2}$ , SC valant 50 % et avec une tension opératoire thermoneutre, l'ASR moyen mesuré avoisine  $0,24 \Omega \text{ cm}^2$ . L'hydrogène produit par électrolyse est totalement collecté, ce qui indique un design de plaques d'interconnexion efficient. De plus, les performances entre les trois empilements sont peu dispersées et même, dans le cas de l'empilement de 25 cellules, la tension varie de moins de 10 % sur l'ensemble des cellules à une densité de courant donnée.

Ainsi, il semble que les performances obtenues sur des empilements de taille devenant conséquente soient assez proches des performances des cellules seules, tant pour les performances initiales que pour la vitesse de dégradation. Cela laisse présager de bons fonctionnements des électrolyseurs sur de longues durées avec une éventuelle dégradation supplémentaire due à l'effet d'empilement minimale.

## 1.3 Pile à combustible SOFC et alternance de fonctionnement

La technologie SOEC ayant été développée à partir des SOFC, il est possible d'avoir les deux types de fonctionnement pour un même objet. Cette polyvalence est liée à la nature gazeuse des espèces que sont  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  mais surtout  $\text{H}_2\text{O}$ , en présence dans les deux modes. Les questionnements liés au fonctionnement en mode pile à combustible d'une cellule à oxydes solides concernent les performances en mode pile, les conditions opératoires, la dégradation observée et enfin l'effet de l'alternance entre les deux modes.

Nous avons vu que le mode de fonctionnement électrolyseur pouvait être associé à trois régimes thermiques, selon la tension opératoire choisie. En fonctionnement pile à combustible, la réaction de formation de l'eau étant exothermique ( $\Delta H < 0$ ), seul le régime exothermique est possible. La tension opératoire en mode pile à combustible est toujours inférieure à la tension de Nernst. Les paramètres descriptifs du mode pile à combustible sont équivalents à ceux retenus pour qualifier le mode électrolyse, le taux de conversion de la vapeur SC étant remplacé par le Taux d'Utilisation TU de l'espèce réduite, soit  $\text{H}_2$  dans notre cas :

$$\text{TU} = \frac{jS}{2\mathcal{F}\dot{n}_{\text{H}_2,e}} \quad (1.13)$$

### 1.3.1 Effet de la pression opératoire

Du fait d'une composition gazeuse a priori plus riche en  $\text{H}_2$  dans le cas d'un fonctionnement en mode pile à combustible, l'effet de la pression sur les performances des cellules sera différent de celui observé avec une composition riche en vapeur et précédemment décrit. Jensen *et al.* (2010) et Henke *et al.* (2012) ont investigué cette influence dans les conditions présentées dans le tableau 1.5. La relation obtenue entre  $R_{\text{eq}}$  et  $P$  est de la même forme qu'en fonctionnement électrolyse (voir eq. 1.12) et la résistance diminue lorsque la pression s'accroît. Seule la valeur de l'exposant  $n$  appliqué au ratio des pressions varie. Les résultats présentés dans la dernière colonne et illustrés en figure 1.17 sont obtenus.

# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

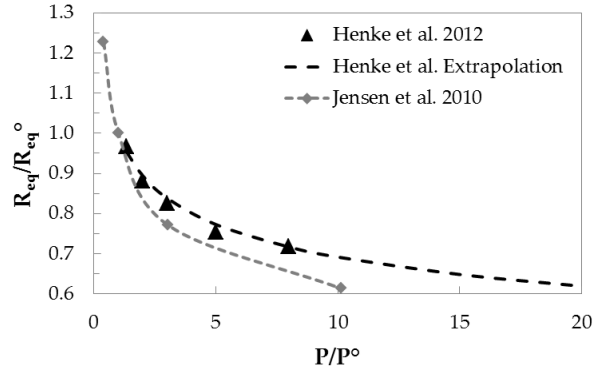


FIGURE 1.17 – Données expérimentales et régressions à différentes pressions opératoires à  $T = 1023\text{ K}$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 80 / 20$  (Jensen *et al.*, 2010) et à  $T = 1073\text{ K}$ , 30 %  $\text{H}_2$ -70 %  $\text{N}_2$  (Henke *et al.*, 2012).

|                             | T<br>K | Anode<br>%                                | Cathode<br>% | TU<br>% | P<br>bar | $n$  |
|-----------------------------|--------|---|--------------|---------|----------|------|
| Jensen <i>et al.</i> (2010) | 1023   | 80 $\text{H}_2$ - 20 $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{O}_2$ | 35      | 0,4 - 10 | 0,22 |
| Henke <i>et al.</i> (2012)  | 1073   | 30 $\text{H}_2$ - 70 $\text{N}_2$         | Air          | 40 - 50 | 1,35 - 8 | 0,16 |

TABEAU 1.5 – Données expérimentales pour l'influence de la pression en mode pile à combustible (Jensen *et al.*, 2010; Henke *et al.*, 2012).

## 1.3.2 Performance et vitesse de dégradation

Nguyen *et al.* (2013b) ont mené un test longue durée avec un pilotage galvanostatique sur un empilement de deux cellules où les modes électrolyseur et pile à combustible sont mis en œuvre. Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.6. La mesure de la résistance étant réalisée en continu, la grandeur mesurée notée ASR par les auteurs correspond à la définition de  $R_{eq}$  que nous avons adoptée. Dans les conditions opératoires de cet essai,  $R_{eq}$  et ASR sont numériquement équivalents puisque les surtensions d'activation sont peu importantes et le point de fonctionnement est dans la zone de comportement linéaire.

| Mode | Durée<br>kh | $x_{\text{H}_2}$<br>% | $j$<br>$\text{A cm}^{-2}$ | TU / SC<br>% | $U_{ini}$<br>V | $\Delta U_r$<br>%/kh | $\Delta R_{eqr}$<br>%/kh |
|------|-------------|-----------------------|---------------------------|--------------|----------------|----------------------|--------------------------|
| PC   | 4           | 80                    | 0,5                       | 40           | 0,8            | -0,6                 | +3,3                     |
| EV*  | 2           | 50                    | -0,3                      | 15           | 1,0            | -0,2                 | 0                        |
| EV*  | 1           | 50                    | -0,875                    | 44           | 1,25           | 1,5                  | +7,0                     |

TABEAU 1.6 – Conditions expérimentales et résultats de tests de durabilité en mode pile à combustible puis électrolyseur (Nguyen *et al.*, 2013b). \*Test iso-débit.

La première étape de fonctionnement de cet empilement a lieu en mode pile à combustible pendant environ 4000 heures. La dégradation de la tension observée avoisine 0,6 %/kh et la dégradation relevée sur  $R_{eq}$  vaut 3,3 %/kh. Ensuite, l'empilement opère en mode électrolyseur pendant 2000 heures avec SC valant 15 %. Les mesures de tension au long de cette période ne montrent pas de diminution de performance, de même que les mesures sur  $R_{eq}$ , les auteurs ne pouvant expliquer précisément ce phénomène. Une période d'électrolyse avec

un taux de conversion plus important ( $SC = 44\%$ ) est ensuite mise en œuvre. Le taux de dégradation est de  $1,5\%/kh$  pour la tension et d'environ  $7\%/kh$  pour  $R_{eq}$ . Il est dommage que les auteurs n'aient pas testé à nouveau le comportement des cellules en fonctionnement pile à combustible après les diverses étapes d'électrolyse. On remarque que pour des taux d'utilisation semblables des réactifs, les performances du mode électrolyseur se dégradent davantage que celles du mode pile à combustible en termes de variation relative de tension et de résistance.

En 2006, Guan *et al.* se sont intéressés à la dégradation observée en mode électrolyse et pile à combustible seul et à la dégradation résultant d'un fonctionnement alternant régulièrement entre les deux modes. Dans leurs travaux expérimentaux, la cellule est alimentée avec  $39,5\text{ NmL/min/cm}^2$  de  $H_2$ , avec une composition  $H_2/H_2O$  de 50/50 à l'électrode à  $H_2$  et un balayage à l'air côté électrode à  $O_2$ . Elle est maintenue à  $1073\text{ K}$  et son fonctionnement est inversé toutes les 12 heures. Le pilotage est potentiostatique et la tension en fonctionnement pile à combustible est  $U_{PC} = 0,7\text{ V}$  alors que la tension en fonctionnement électrolyseur vaut  $U_{EV} = 1,3\text{ V}$ . Initialement, les taux de consommation des réactifs dans les deux modes sont égaux :  $TU = SC = 22,4\%$ . Les débits sont maintenus constants. Comme dans l'étude précédemment présentée, la mesure de la résistance étant réalisée en continu, la grandeur mesurée notée ASR par les auteurs correspond à la définition de  $R_{eq}$  que nous avons adoptée. Les résistances équivalentes  $R_{eq}$  sont calculées tout au long de l'essai et leur évolution temporelle est présentée en figure 1.18. Les auteurs observent les variations moyennes reportées dans le tableau 1.7.

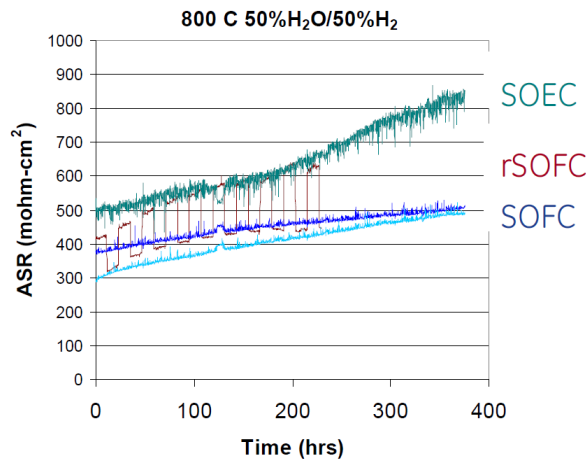


FIGURE 1.18 – Évolution temporelle de  $R_{eq}$  en fonctionnement alternant entre électrolyse et pile à combustible et en mode unique, pour des compositions gazeuses constantes (Guan *et al.*, 2006).

Concernant les allures de  $R_{eq}$ , il apparaît que la courbe du fonctionnement alternant entre les deux modes est encadrée par les deux courbes mono-modes. Au vu de ces mesures, il semble que l'alternance n'engendre pas de dégradation supplémentaire par rapport au mono-mode correspondant. Cependant, avoir une composition identique pour les deux modes de fonctionnement ainsi que des taux de consommation des réactifs relativement bas n'est peut-être pas satisfaisant pour une utilisation industrielle d'un convertisseur électrochimique. Dans ces conditions de faible taux de consommation, le réacteur électrochimique n'est pas pleinement employé car le gaz réactif n'est pas utilisé de façon optimale. Ensuite, une composition  $H_2/H_2O$  de 50/50 n'est optimale pour aucun des deux modes de fonctionnement mais elle permet de basculer facilement de l'un à l'autre.

1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

| Mode       | $R_{eq\ ini}$<br>$m\Omega\ cm^2$ | $\Delta R_{eq}$<br>$m\Omega\ cm^2/100\ h$ | $\Delta R_{eq\ r}$<br>$\%/kh$ |
|------------|----------------------------------|---|-------------------------------|
| EV seul    | 490                              | 78  | 159                           |
| PC seul    | 340                              | 45  | 133                           |
| EV alterné | 420                              | 55  | 131                           |
| PC alterné | 320                              | 40  | 125                           |

TABLEAU 1.7 – Variations moyennes de  $R_{eq}$  et comparaison entre les étapes EV et PC seul et l'alternance de fonctionnement.

## 1.4 Production de $CH_4$ par hydrogénation de $CO_2$

L'hydrogénation des oxydes de carbone est associée à une réaction catalytique hétérogène. La réaction d'hydrogénation du  $CO_2$  fait entrer en jeu 8 électrons, ce qui implique une forte contrainte sur la cinétique de réaction qui est donc limitée (Wang et Gong, 2011). Pour pallier cela, des catalyseurs tels que le nickel, le platine, le ruthénium, le rhodium ou encore le palladium améliorant la cinétique de la réaction chimique sont utilisés. Le catalyseur facilite la réaction par abaissement de l'énergie des espèces intermédiaires (Scacchi *et al.*, 2011). En catalyse hétérogène, un catalyseur est un grain solide et poreux qui adsorbe les molécules gazeuses à sa surface. Ce grain est constitué d'une phase support, un oxyde d'aluminium par exemple, sur laquelle est dispersée la phase catalytique métallique, par exemple Ni, sous forme de nanoparticules. Ceci favorise l'adsorption et la dissociation des réactifs en éléments simples, ces derniers étant ensuite disponibles pour se recombinaison avec les éléments simples issus de la décomposition des autres espèces réactives et former les produits de la réaction.

### 1.4.1 Caractérisation des réactions chimiques

On s'intéresse ici à la production de méthane par la réaction de Sabatier présentée dans le tableau 1.8. Cependant, d'autres réactions peuvent intervenir dans le milieu réactionnel, elles sont partiellement répertoriées dans ce même tableau.

| N°    | Réaction   | $\Delta_r H_{298\ K}^0$<br>$kJ\ mol^{-1}$ |                       |
|-------|--|---|-----------------------|
| R 1.4 | $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$    | -165                                      | Réaction de Sabatier  |
| R 1.5 | $CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$        | -206                                      | Méthanation de CO     |
| R 1.6 | $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$          | 41  | RWGS                  |
| R 1.7 | $2 CO \rightleftharpoons C_{(s)} + CO_2$           | -172                                      | Réaction de Boudouard |
| R 1.8 | $CO_2 + 2 H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2 H_2O$ | -90                                       | Réduction de $CO_2$   |

TABLEAU 1.8 – Réactions impliquant les oxydes de carbones, l'hydrogène et l'eau et enthalpie de réaction standard de référence associée (Gao *et al.*, 2012).

Toute réaction issue d'une combinaison linéaire de celles présentées ici est également envisageable. Les réactions de méthanation R 1.4 et R 1.5 sont très exothermiques, ce qui va engendrer des contraintes fortes de gestion thermique des réacteurs. On remarque que  $CO_2$  et  $H_2$  peuvent réagir pour former du méthane mais également d'autres composés comme CO par la réaction de gaz à l'eau inverse (RWGS) ou encore  $C_{(s)}$ . La production de ces deux derniers composés sera au détriment de la production de  $CH_4$ . On rappelle également que le

CO est une espèce toxique, et que seuls 1000 ppm contenus dans une atmosphère suffisent à rendre le risque d'intoxication présent. De plus, le dépôt de carbone obtenu par les réactions R 1.7 et R 1.8 obstrue ou empoisonne les sites catalytiques, conduisant à la désactivation du catalyseur (Ocampo, 2011). Il est possible de maîtriser ce dépôt en adaptant les conditions expérimentales et les proportions des réactifs dans le milieu réactionnel.

L'ensemble des réactions citées ici sont équilibrées et couplées puisqu'elles font intervenir les mêmes espèces chimiques. Selon les conditions opératoires, elles peuvent avoir lieu dans le sens direct ou dans le sens indirect. L'étude de la fonction thermodynamique  $\Delta_r G$  et de l'expression résultante des constantes d'équilibre, notées  $K_{eq}$ , des réactions mises en jeu permet de déterminer le sens d'évolution des réactions pour aboutir à la composition dite à *l'équilibre chimique* à partir d'un mélange réactif donné. Dans le cas où les espèces sont gazeuses, la constante d'équilibre s'écrit en fonction des pressions partielles et des coefficients stoechiométriques  $\nu$  suivant l'équation 1.14.

$$K_{eq}(T, P) = \exp \left( \frac{-\Delta_r G^0}{RT} \right) \times \left( \frac{P}{P^0} \right)^{-\sum \nu} \quad (1.14)$$

Afin de caractériser la composition obtenue par rapport à la composition initiale, trois critères sont utilisés (Ocampo, 2011) :

**la conversion**  $\chi$  des réactifs, quelles que soient les espèces chimiques produites. Elle est définie pour le CO<sub>2</sub> dans le cas de la méthanation par :

$$\chi = \frac{n_{CO_2,e} - n_{CO_2,s}}{n_{CO_2,e}} \quad (1.15)$$

**la sélectivité**  $\sigma$  en CH<sub>4</sub>. Elle traduit la proportion de méthane produit par rapport aux autres composés carbonés qui sont générés au détriment CH<sub>4</sub>. Ces produits peuvent être des hydrocarbures à chaîne plus longue (*e.g.* éthane), des oxydes de carbone ou encore le dépôt de carbone solide sous forme graphite.

$$\sigma = \frac{n_{CH_4,s}}{n_{CH_4,s} + n_{CO_2,s} + n_{CO,s} + n_{C(s),s}} \quad (1.16)$$

**le rendement**  $\Upsilon$  qui est défini dans le cas de CH<sub>4</sub> pour la réaction de méthanation par :

$$\Upsilon = \frac{n_{CH_4,s}}{n_{CH_4,e} + n_{CO_2,e} + n_{CO,e}} \quad (1.17)$$

En résumé, la conversion  $\chi$  caractérise la présence de réactions et la sélectivité  $\sigma$  indique si les réactions qui ont lieu sont celles souhaitées.

### 1.4.2 Éléments thermodynamiques relatifs à la méthanation

L'étude thermodynamique d'un mélange de composition connue pour des conditions opératoires fixées permet d'obtenir la composition de l'état d'équilibre thermodynamique et chimique et donc de déterminer la production maximale de l'espèce qui importe, soit CH<sub>4</sub> dans notre cas. Le besoin énergétique thermique de la réaction est également évalué par l'étude de  $\Delta_r H$ . Les travaux de Lunde et Kester (1974) puis de Gao *et al.* (2012) ont portés sur la caractérisation thermodynamique de mélanges dédiés à l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> afin de produire CH<sub>4</sub>, tout en considérant le dépôt de carbone possible.



# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

Gao *et al.* (2012) ont réalisé l'étude thermodynamique de la méthanation de CO et CO<sub>2</sub> conduisant à des conclusions similaires à celles énoncées par Lunde et Kester (1974). Ils obtiennent notamment les résultats présentés en figures 1.19 et 1.20.

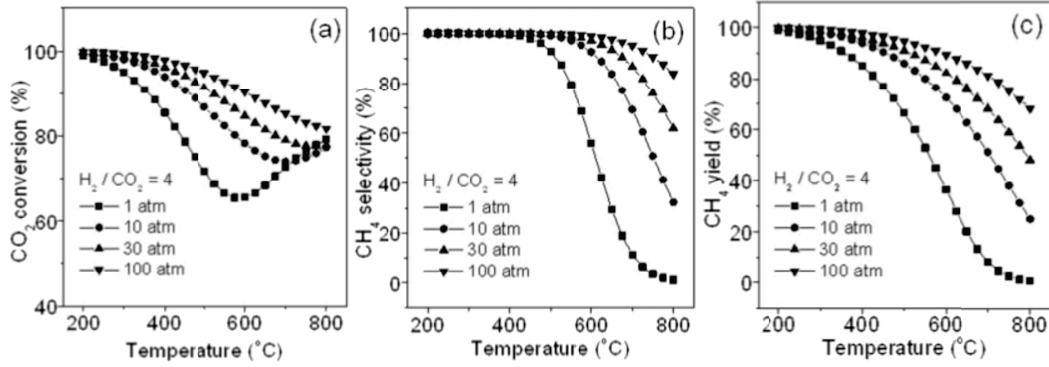


FIGURE 1.19 – Équilibre thermodynamique : effet de la pression et de la température (Gao *et al.*, 2012).

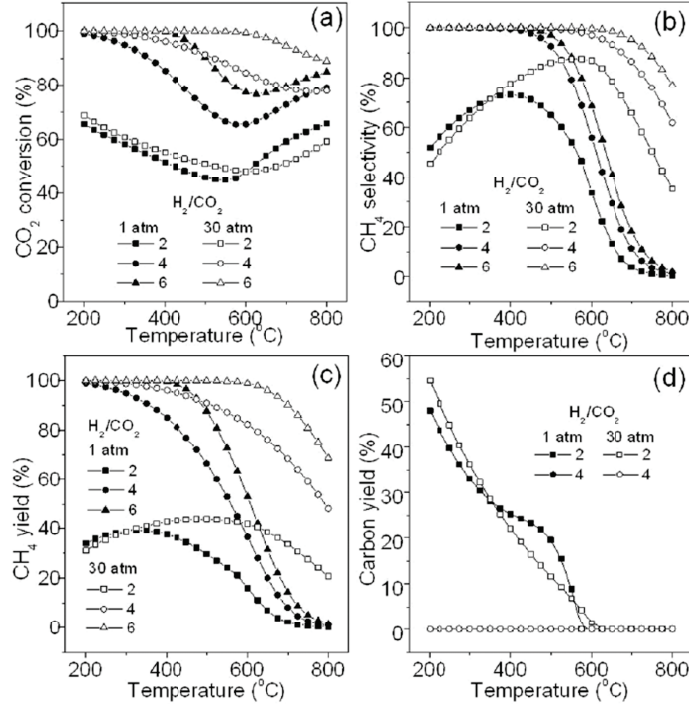


FIGURE 1.20 – Équilibre thermodynamique : effet du ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (Gao *et al.*, 2012).

Sur la figure 1.19, on remarque que le rendement CH<sub>4</sub> décroît lorsque la température augmente et lorsque la pression diminue, cela étant en accord avec le principe de Le Chatelier. La sélectivité en CH<sub>4</sub> est totale pour des pressions supérieures à l'atmosphère et pour des températures inférieures à 820 K. Cela implique que dans des conditions opératoires adéquatement choisies, le CO produit par réaction du gaz à l'eau inverse est absent de la composition d'équilibre. L'influence du ratio d'alimentation H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> est également étudiée, les résultats sont visibles en figure 1.20. Le dépôt carbone n'est jamais observé dans le cas de la méthanation de CO<sub>2</sub> avec un ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> valant 4. Le rendement CH<sub>4</sub> augmente avec

la valeur de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, cela étant lié à une augmentation de la conversion de CO<sub>2</sub> et à une meilleure sélectivité en CH<sub>4</sub>.

Dans un dernier cas d'étude où de la vapeur serait également injectée (jusqu'à 9 %) dans le milieu réactionnel où le ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> vaut 4, les auteurs remarquent que la sélectivité en CH<sub>4</sub> n'est pas influencée, mais la conversion de CO<sub>2</sub> est légèrement dégradée, conduisant à un rendement CH<sub>4</sub> légèrement inférieur en présence de vapeur. L'ensemble de ces résultats indique que les conditions opératoires les plus favorables thermodynamiquement à la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> sont de basses températures (< 800 K), des pressions supérieures à l'atmosphère (≈ 4 bar) et un ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> d'au moins 4 pour éviter la formation de CO et de dépôt carbone, néfaste au catalyseur.

### 1.4.3 Éléments sur la cinétique des réactions de méthanation

Comme pour les réactions électrochimiques précédemment présentées, la connaissance de la cinétique réactionnelle est indispensable pour dimensionner les réacteurs. Elle rend compte du temps de séjour nécessaire pour atteindre une conversion donnée, inévitablement inférieure à la conversion obtenue à l'état d'équilibre. Le temps de réaction est influencé par les conditions opératoires et la présence de catalyseurs. La cinétique de la réaction de méthanation est relative au catalyseur utilisé, que ce soit par sa composition ou sa microstructure (porosité, diamètre des pores, surface développée). Dans le cas de la réaction de Sabatier, le catalyseur est un solide composé d'un métal (Ni, Ru, ...) supporté sur de l'alumine en général. L'expression générique du taux de réaction  $r$ , exprimé en mol/s/m<sup>3</sup><sub>cat</sub> est (Villermaux, 1993) :

$$r = \text{force cinétique} \frac{\text{force motrice}}{\text{force adsorption}^n} \quad (1.18)$$

Le terme de force cinétique est exprimé par une loi d'Arrhenius caractérisée par une énergie d'activation  $E_a$  et un facteur pré-exponentiel  $k$  :

$$\text{force cinétique} = k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.19)$$

La force motrice, exprimée par l'équation 1.20, fait intervenir la tension des potentiels chimiques entre l'état initial du mélange réactif (premier terme de la somme) et l'état à l'équilibre représenté par le second terme :

$$\text{force motrice} = \prod_{\text{réactifs}} P_i^{-\nu_i} - \frac{\prod_{\text{produits}} P_i^{\nu_i}}{K_{\text{eq}}(T)} \quad (1.20)$$

Le terme d'adsorption des espèces sur la surface active du catalyseur fait intervenir les constantes d'adsorption  $K_{\text{ads}} = k_{\text{ads}}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right)$  et est traduit par l'expression 1.21. Dans cette formulation, l'exposant  $n$  représente le nombre de sites d'adsorption impliqués pour une réaction élémentaire.

$$\text{force adsorption}^n = \left(1 + \sum_{\text{esp. adsorbées}} K_{\text{ads } i} P_i\right)^n \quad (1.21)$$

Les vitesses de réaction généralement déterminées par expérimentation pour la réaction de Sabatier traduisent un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood où l'étape limitante est la cinétique de la réaction entre les espèces adsorbées à la surface du grain et non pas l'arrivée

1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

des espèces réactives sur la zone active de catalyseur. A titre d'exemple, la figure 1.21 illustre les différentes étapes intervenant dans la catalyse hétérogène dans le cas d'un catalyseur bi-métallique.

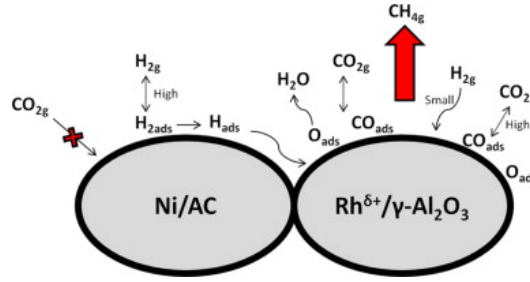


FIGURE 1.21 – Mécanisme réactionnel de la catalyse hétérogène sur un catalyseur bi-métallique pour la méthanation (Swalus *et al.*, 2012).

Xu et Froment (1989) ont travaillé sur la cinétique de vaporeformage du méthane (réaction inverse de la méthanation) et se sont intéressés lors de ces travaux aux réactions de méthanation de CO<sub>2</sub> et CO alors que Lunde et Kester (1974) ont pleinement travaillé sur la cinétique de méthanation de CO<sub>2</sub>. Le tableau 1.9 reprend les principales caractéristiques de leurs travaux dont le type de catalyseur utilisé, la taille de grain, et les paramètres physiques du fonctionnement du réacteur. On note que les volumes de réacteurs considérés sont très petits, cela permettant un fonctionnement en régime isotherme nécessaire à l'établissement des lois cinétiques. Les conditions opératoires sont aussi très encadrées, limitant la valeur prédictive des corrélations fournies.

|                                 |                 | Lunde et Kester (1974)   | Xu et Froment (1989)   |
|---------------------------------|-----------------|--|--|
| Réactions                       |                 | $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$<br>$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$<br>$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ |
| Catalyseur                      |                 | 0,5 % Ru   | 15,2 % Ni  |
| Support                         |                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   |
| $d_p$                           | mm              | $3,17 \times 3,17, d_{eq} : 3,6$   | 0,20   |
| $m_{\text{catal}}$              | g               | 3,58   | 0,4  |
| $V_{\text{réact.}}$             | cm <sup>3</sup> | 4,16   | 8,03   |
| Dilution                        |                 | aucune   | 8mL $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Régime                          |                 | isotherme  | isotherme  |
| T                               | K               | 473 - 623  | 573 - 673  |
| P                               | bar             | 1  | 3 - 10   |
| H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> |                 | 2 - 4  | 0,5 - 1  |

TABLEAU 1.9 – Paramètres d'étude des lois cinétiques de méthanation dans la littérature.

Lunde et Kester (1974) donnent la loi cinétique régissant la réaction globale de méthanation  $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  via l'expression 1.22. La vitesse de réaction est exprimée en  $\text{mols}^{-1} \text{m}^{-3}$ . Cette expression fait intervenir une loi cinétique d'Arrhenius et prend en

compte la réaction inverse en faisant intervenir les pressions partielles des produits ainsi que la constante d'équilibre. Le terme d'adsorption n'est pas explicite.

$$r = 2,6917.10^6 e^{-64121/RT} \times \left( P_{\text{CO}_2}^n P_{\text{H}_2}^{4n} - \frac{P_{\text{CH}_4}^n P_{\text{H}_2\text{O}}^{2n}}{K_{\text{eq}}(T)^n} \right) \quad [\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}] \quad (1.22)$$

| P        | bar | 1     | 2   | 30 |
|----------|-----|-------|-----|----|
| <i>n</i> |     | 0,225 | 0,5 | 1  |

TABLEAU 1.10 – Valeurs du paramètre *n* selon la pression opératoire.

Le paramètre *n* est une constante empirique, dont la valeur est précisée dans le tableau 1.10 selon différentes pressions opératoires (Lunde et Kester, 1974; Dew *et al.*, 1955). La constante d'équilibre est exprimée par l'intermédiaire de l'équation 1.23 valable à la pression standard.

$$K_{\text{eq}}(T) = \exp \left( \frac{28183}{T^2} + \frac{17430}{T} - 8,254 \ln T + 2,87.10^{-3}T + 33,17 \right) \quad (1.23)$$

Cette loi cinétique est comparée à celle obtenue par Ohya *et al.* (1997) qui ont procédé à des tests expérimentaux à 2 bar, avec un catalyseur à base de ruthénium déposé sur alumine, pour des conditions comparables à celles utilisées par Lunde et Kester (1974). Ils obtiennent des résultats cohérents pour la valeur du facteur préexponentiel. Cependant, ils notent une augmentation du coefficient *n* qui vaut 0,85. Du fait de la mise sous pression de la réaction, cette valeur correspond à la tendance annoncée par Dew *et al.* (1955) et reprise par Lunde et Kester (1974) qui prévoyaient que *n* évoluait de 0,225 pour 1 bar à 0,5 pour 2 bar. La seconde différence observée porte sur la valeur de l'énergie d'activation qui varie de 70,5 kJ mol<sup>-1</sup> à 69,06 kJ mol<sup>-1</sup>, soit une variation de 2 %. Ainsi, la loi cinétique déterminée expérimentalement par Lunde et Kester (1974) est vérifiée par Ohya *et al.* (1997) sur le même type de catalyseur et pour des conditions expérimentales semblables, exceptée l'influence de la pression qui est sous estimée dans les travaux de Lunde et Kester (1974) par rapport aux résultats présentés par Ohya *et al.* (1997).

Dans les travaux de Xu et Froment (1989), la description des phénomènes est plus complexe puisque trois réactions chimiques sont considérées (voir tableau 1.9) : la réaction de reformage de CH<sub>4</sub> en CO et en CO<sub>2</sub> respectivement décrites par *r*<sub>1</sub> (eq.1.24) et *r*<sub>3</sub> (eq.1.26), et la réaction de gaz à l'eau, décrite par *r*<sub>2</sub> (eq.1.25). En effet, le mélange de réactifs étudié est en large sur-stœchiométrie de CO<sub>2</sub> et de ce fait, il devient nécessaire de considérer CO parmi les espèces présentes en fin de réaction. Ces vitesses de réactions font intervenir l'adsorption des espèces chimiques à la surface du catalyseur via le facteur noté DEN. Les constantes d'équilibre sont exprimées en termes de pression et les vitesses de réaction sont indiquées en mol s<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Ces expressions ont largement été utilisées par la suite, notamment dans les travaux de Barrio *et al.* (2007) et Oliveira *et al.* (2011).

1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

$$r_1 = \frac{1,173 \cdot 10^{12} e^{-240100/RT}}{P_{H_2}^{2,5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq\ 1}} \right) / DEN^2 \quad (1.24)$$

$$r_2 = \frac{554,2 e^{-67130/RT}}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq\ 2}} \right) / DEN^2 \quad (1.25)$$

$$r_3 = \frac{2,833 \cdot 10^{11} e^{-243900/RT}}{P_{H_2}^{3,5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{eq\ 3}} \right) / DEN^2 \quad (1.26)$$

$$DEN = 1 + K_{ads\ CO} P_{CO} + K_{ads\ H_2} P_{H_2} + K_{ads\ CH_4} P_{CH_4} + K_{ads\ H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (1.27)$$

Les lois cinétiques décrivant la réaction de méthanation de  $CO_2$  seul par  $H_2$  dans des conditions opératoires favorables à la production de méthane sont très rares dans la littérature. De nombreux catalyseurs ont été développés et étudiés récemment, particulièrement avec les travaux de Ocampo (2011); Nguyen *et al.* (2013a) et Janke *et al.* (2014). Ils sont le plus souvent à base de nickel ou de ruthénium. Ces études concernent principalement l'influence du support ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ) au catalyseur, l'activité catalytique ainsi que la dégradation de cette dernière au cours du temps. Nguyen *et al.* (2013a) ont montré que le catalyseur commercial MCR-2X à base de nickel sur support stabilisé développé pour la méthanation haute température par Topsøe avait une activité constante pendant 1028 heures de test dans des conditions réelles de température (entre 600 K et 930 K) et de composition gazeuse.

#### 1.4.4 Effets des conditions opératoires

Ocampo (2011) étudie dans ses travaux l'influence des conditions opératoires comme la pression et la composition des gaz en entrée de réacteur. Il s'agit de travaux expérimentaux réalisés sur un réacteur tubulaire vertical à lit fixe isotherme. Le catalyseur utilisé est à base de nickel déposé sur alumine. Il est confirmé expérimentalement que la mise sous pression (5 et 10 bar) favorise thermodynamiquement la sélectivité en  $CH_4$  ainsi que la conversion, comme représenté sur la figure 1.22. On remarque que le gain sur la conversion obtenu entre 1 bar et 3 bar est bien plus important que celui obtenu entre 5 et 7 bar. Cela s'explique par le fait que la variation de la conversion n'est pas reliée à la différence entre les pressions mais au rapport des pressions. Ce graphique nous indique également que la réaction n'a pas ou très peu lieu pour des températures inférieures à 523 K. Elle démarre vers 573 K, la conversion étant supérieure à 30 %. De plus, il semble que la mise sous pression favorise l'activation du catalyseur.

Le second point de l'étude expérimentale des catalyseurs menée par Ocampo (2011) concerne la variation du ratio  $H_2/CO_2$  d'alimentation. Pour  $H_2/CO_2$  égal à 2, la sélectivité de  $CH_4$  décroît fortement, au profit de  $CO$ , ce qui est en accord avec les résultats thermodynamiques présentés précédemment (cf. Gao *et al.* (2012)). Ensuite, pour un gaz d'alimentation composé de 52 % de  $H_2$ , 31 % de  $CO$  et 17 % de  $CO_2$ , l'étude thermodynamique indique que la conversion de  $H_2$  est totale jusqu'à 523 K, puis qu'elle diminue lorsque la température augmente, pour atteindre 92 % à 673 K. Ainsi, le taux de conversion de  $H_2$  est dégradé par la présence simultanée de  $CO$  et  $CO_2$ . De plus, la sélectivité en  $CH_4$  dans ce même cas est strictement inférieure à celle obtenue avec un mélange réactionnel contenant un unique oxyde de carbone et du dihydrogène. Ce comportement est illustré par les courbes de la figure 1.23 représentant la variation de la conversion de  $H_2$  en fonction du temps pour

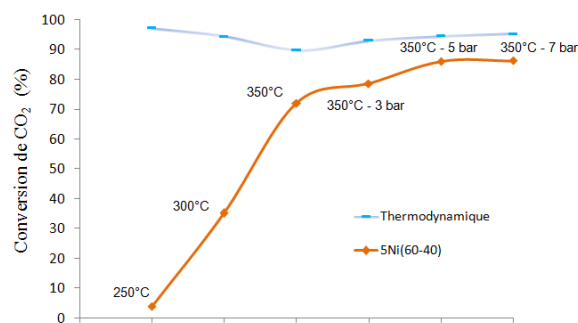


FIGURE 1.22 – Comparaison entre l'équilibre thermodynamique et l'état expérimental de la conversion du  $\text{CO}_2$  pour différentes températures et pressions,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$  (Ocampo, 2011).

différentes alimentations : un flux  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  stœchiométrique et un flux de type biogaz, mélange de  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  issu d'une étape de gazéification de la biomasse. L'utilisation d'un flux de réactifs mélangeant  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  implique un affaiblissement de la réaction et de son catalyseur. Cette détérioration touche tant la sélectivité en  $\text{CH}_4$  que le taux de conversion de  $\text{H}_2$ . Il est généralement reporté que la présence de  $\text{CO}$  inhibe la méthanation de  $\text{CO}_2$ . Ce phénomène est lié à l'adsorption préférentielle de  $\text{CO}$  sur les sites métalliques du catalyseur, aux dépens de  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{CO}$  ayant une énergie d'adsorption supérieure à celle du  $\text{CO}_2$ , il aura tendance à se fixer sur les sites catalytiques, en bloquant l'accès pour le  $\text{CO}_2$  (Ocampo, 2011). On assiste donc à une adsorption compétitive entre  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , la première étant prépondérante et gênante pour cette application. La quantité de  $\text{CO}$  qui suffit à inhiber la méthanation de  $\text{CO}_2$  dépend de la nature du catalyseur et peut être de quelques centaines de ppm.

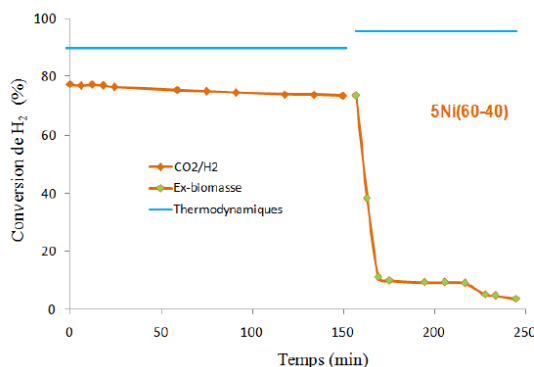


FIGURE 1.23 – Conversion de  $\text{H}_2$  en fonction du temps sous un flux  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  stœchiométrique puis sous le flux  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  de type post-gazéification de biomasse, à 623 K (Ocampo, 2011).

Le flux de réactifs peut aussi contenir de la vapeur d'eau, surtout si l'hydrogène à convertir en méthane provient de l'électrolyse de l'eau. D'après les calculs thermodynamiques, il est observé que pour un mélange stœchiométrique de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$ , la proportion d'eau - jusqu'à 1,65 % - n'a aucune influence sur la sélectivité en  $\text{CH}_4$  et une faible influence ( $<1\%$ ) sur le taux de conversion de  $\text{CO}_2$ . Concernant les résultats expérimentaux, l'activité catalytique est influencée et même dégradée par la présence d'eau. Une interprétation de ce phénomène est donnée, toujours dans Ocampo (2011). L'eau engendrerait une oxydation du catalyseur nickelé ou de l'oxyde servant de support au catalyseur, limitant ainsi ses propriétés oxydo-

## 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

réductrices. L'hydrogène servirait alors en partie à régénérer les sites catalytiques et ne serait donc plus uniquement dédié à la production de  $\text{CH}_4$ .

Un dernier paramètre opératoire à considérer est la vitesse des gaz pour un volume de catalyseur. On utilise pour cela la Vitesse Volumétrique Horaire VVH ou GHSV en anglais, inversement proportionnelle au temps de contact entre le milieu gazeux et le catalyseur. Elle est exprimée en  $\text{h}^{-1}$ . Comme l'équilibre est atteint à un temps long, plus la VVH sera petite, plus la composition en sortie de réacteur sera proche de celle de l'équilibre. Les travaux de Janke *et al.* (2014) illustrent cette compétition entre temps alloué à la réaction et efficacité de celle-ci, voir figure 1.24.

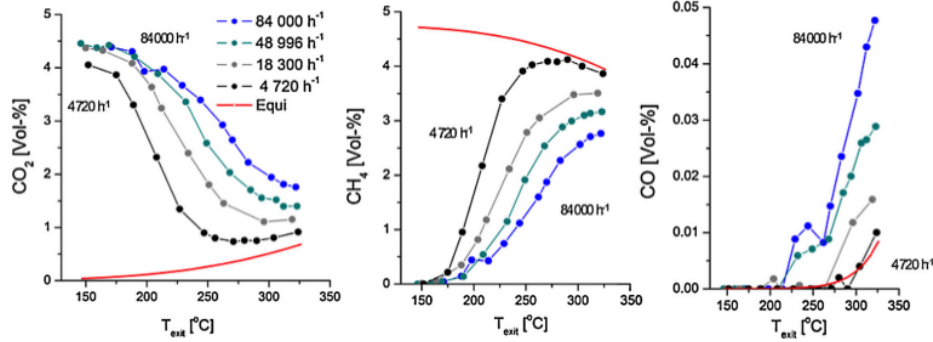


FIGURE 1.24 – Performances d'un catalyseur à base de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en lit fixe en fonction de la température pour différentes VVH à 1 bar et  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$  (Janke *et al.*, 2014).

### 1.4.5 Procédés industriels de méthanation

La réaction de Sabatier nécessitant un catalyseur, différents types de réacteurs à catalyse hétérogène peuvent convenir (Guichard, 2007). Les réacteurs catalytiques à lit fixe représentent la solution la plus simple et largement utilisée dans l'industrie. Des grains de catalyseurs, sous forme de pastilles, sont empilés dans un réacteur tubulaire qui est éventuellement refroidi. Le catalyseur peut également être mis en suspension dans le réacteur par l'écoulement gazeux. Le réacteur est alors à lit fluidisé. La structure même du réacteur peut être adaptée à la problématique de catalyse, et dans ce cas, des réacteurs au design structuré sont utilisés. On a, par exemple, recours à des réacteurs multitubulaires contenant un faisceau de tubes remplis de catalyseur et baignant dans un fluide caloporteur dédié à l'échange thermique. Le choix parmi ces différents types de réacteurs se fait selon la cinétique de réaction, la désactivation du catalyseur, la sélectivité des produits et le choix de la gestion thermique du réacteur (Houzelot, 2005).

À l'échelle industrielle, la méthanation est étagée comme dans les procédés développés par Hohlein *et al.* (1984) puis par Zuberbühler et Specht (2012). De nombreuses études ont porté sur des procédés de méthanation entre  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  (Kopyscinski *et al.*, 2010; Sudiro et Bertucco, 2010). Bien que la méthanation considérée dans ces travaux soit celle de  $\text{CO}$  et non de  $\text{CO}_2$  comme dans notre étude, l'architecture des procédés est adaptable à notre cas. Les procédés industriels à lit fixe les plus développés sont le procédé Tresp<sup>TM</sup> de Haldor Topsøe et celui développé par Linde.

Le procédé Tresp<sup>TM</sup> s'applique aux mélanges de ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  valant 3 et vise à optimiser la récupération de la chaleur de réaction sous la forme de vapeur sous pression et surchauffée dans le but de produire de l'électricité par turbinage en complément du méthane. Ce procédé requiert trois réacteurs adiabatiques à lit fixe disposés en série, en alternance avec des

échangeurs thermiques, voir figure 1.25a. Le flux gazeux issu du premier réacteur est recyclé (72 %, Kopyscinski *et al.* (2010)) afin d'éviter un accroissement excessif de la température dans le lit fixe de ce dernier. La température du réacteur R1 s'élève de 573 K à 873 K. Elle évolue entre 623 K et 732 K au sein du réacteur R2 et entre 523 K et 573 K dans le réacteur R3. Le gaz produit contient jusqu'à 94,4 % de méthane, hors inertes et eau.

Le procédé mis en place par Linde dans les années 1970 adopte en parallèle un réacteur isotherme refroidi par évaporation d'eau circulant dans des tubes pris dans le lit fixe, et un réacteur adiabatique, voir figure 1.25b. La répartition du flux de syngas entre les deux réacteurs est adaptée selon la production de  $CH_4$  souhaitée. Une partie de la vapeur produite peut être réinjectée en entrée du réacteur isotherme afin de limiter les risques de dépôt de carbone. Un recyclage peut également être entrepris dans ce but (Kopyscinski *et al.*, 2010).

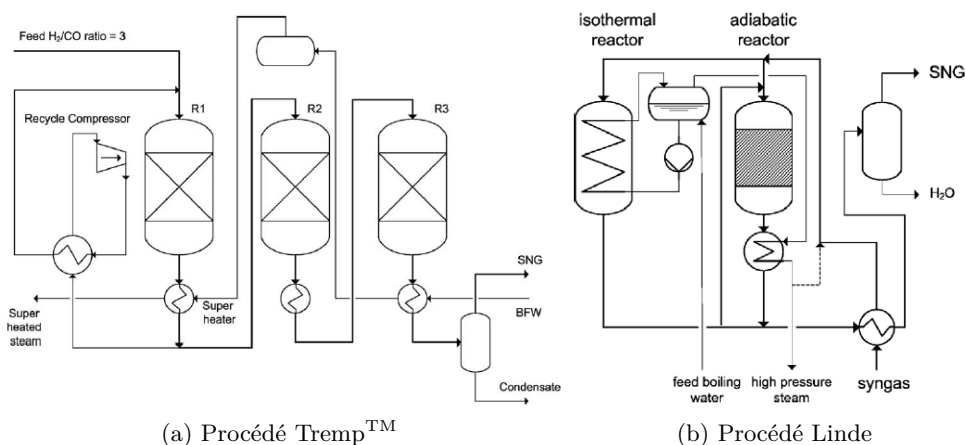


FIGURE 1.25 – Procédés industriels de méthanation entre CO et  $H_2$  pour des lits catalytiques fixes (Kopyscinski *et al.*, 2010).

Nous voyons avec ces deux cas industriels que les problèmes liés à la méthanation à grande échelle sont majoritairement d'ordre thermique. La réaction est exothermique et comme la haute température n'est pas favorable à la production de  $CH_4$ , des stratégies de gestion thermique sont nécessaires. La problématique du dépôt carbone est également à considérer mais l'utilisation de  $CO_2$  au lieu de CO permet de s'en éloigner.

## 1.5 Production de $H_2$ par reformage du gaz naturel

Les réactions de reformage du méthane sont utilisées dans l'industrie depuis les années 1930 pour la production d'hydrogène nécessaire notamment à la production d'ammoniac (Giroudière et Le Gall, 2012). Aujourd'hui, 95 % de l'hydrogène produit pour l'industrie est issu du reformage du gaz naturel, le reste provenant de l'électrolyse de l'eau (Angeli *et al.*, 2014).

Plusieurs types de reformages du méthane sont possibles, le vaporeformage avec  $H_2O$  dans diverses proportions (réactions R 1.9 et R 1.10 du tableau 1.11), ces réactions étant couplées à la réaction de gaz à l'eau inverse RWGS R 1.6 favorisée à haute température. Le vaporeformage, très endothermique, nécessite un apport de chaleur. Il existe aussi le reformage à sec (R 1.11) mettant en jeu  $CO_2$  et éventuellement l'oxydation partielle du méthane (R 1.12), cette dernière étant le plus souvent mise en œuvre pour compenser l'endothermicité du reformage. Elle nécessite l'utilisation de  $O_2$  qui peut être difficile à obtenir si l'utilisation



# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

de l'air est proscrite du fait de la production de  $\text{NO}_x$  ou pour éviter la dilution des produits de réaction dans l'azote. Le vaporeformage (ou SMR pour Steam Methane Reforming) est à ce jour la technologie la plus ancienne et la plus mature industriellement pour la production de  $\text{H}_2$  à partir de  $\text{CH}_4$ . Il s'agit aussi de la réaction où la production de  $\text{H}_2$  rapportée au  $\text{CH}_4$  consommé est la plus importante.

| N°     | Réaction   | $\Delta_r H_{298\text{ K}}^0$<br>$\text{kJ mol}^{-1}$ |                     |
|--------|--|---|---------------------|
| R 1.9  | $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ | 165   | Vaporeformage       |
| R 1.10 | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$     | 206   | Vaporeformage       |
| R 1.11 | $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$          | 247   | Reformage à sec     |
| R 1.12 | $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2 \text{H}_2$ | -38   | Oxydation partielle |

TABLEAU 1.11 – Réactions de reformage de  $\text{CH}_4$  (Özkara-Aydinoğlu, 2010; Oyama *et al.*, 2012).

Les éléments thermodynamiques indiqués auparavant pour la méthanation de  $\text{CO}_2$  sont valables également ici, et on retiendra principalement que la conversion du méthane augmente avec la température en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . Quant à la production de  $\text{H}_2$ , elle connaît un optimum selon le ratio entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  entre 873 K et 973 K (Li *et al.*, 2008; Özkara-Aydinoğlu, 2010). Dans le cas du vaporeformage, le dépôt carbone est thermodynamiquement observé uniquement pour des mélanges avec  $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$  inférieur à 2. En pratique, ce ratio est au moins égal à 2,5 (Angeli *et al.*, 2014).

Les résultats de Oyama *et al.* (2012) concernant les réactions de vaporeformage nous apprennent que la mise sous pression défavorise la conversion de  $\text{CH}_4$  qui avoisine 90% à l'équilibre à 10 bar et qui décroît pour atteindre 40 % à 20,3 bar pour une température de 923 K et une alimentation où  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  vaut 3. Typiquement, le vaporeformage est mené entre 1073 K et 1373 K, à la pression la plus basse possible tout en restant dans des zones où le dépôt carbone est évité.

Les catalyseurs dédiés au vaporeformage sont les mêmes que ceux dédiés à la méthanation (Angeli *et al.*, 2014). Le gaz produit par vaporeformage contenant du CO, un ou plusieurs étages de conversion de gaz à l'eau sont ajoutés afin d'accroître la production de  $\text{H}_2$  (Giroudière et Le Gall, 2012). Traditionnellement, deux étages sont utilisés, le premier étant à haute température, typiquement 623 K, contenant un catalyseur à base d'oxydes de fer et de chrome, et le second étant à environ 473 K, et contenant un catalyseur à base d'oxydes de cuivre, de zinc et d'aluminium. La conversion de CO en  $\text{H}_2$  dans le premier étage sera la conséquence de la cinétique alors qu'elle sera plutôt une conséquence thermodynamique dans le second.

Les procédés traditionnels, dont une illustration est donnée en figure 1.26, comportent des tubes remplis de catalyseur situés dans un four où la chaleur produite par la combustion du gaz naturel compense l'endothermicité de la réaction.

Parmi les différents procédés mis en œuvre industriellement, on retiendra le procédé HyGenSys<sup>TM</sup> visant la production de  $\text{H}_2$  et d'électricité par vaporeformage avec un captage  $\text{CO}_2$  en option (Giroudière *et al.*, 2009, 2010). Ce procédé repose sur une technologie de réacteur-échangeur pour le vaporeformage. Différentes architectures de procédé existent selon les objectifs fixés (Giroudière *et al.*, 2010). Le procédé illustré en figure 1.27 est dédié à la production de  $\text{H}_2$  et d'électricité. Le gaz naturel et de la vapeur d'eau alimentent le réacteur de vaporeformage opérant à 25 bar et 1173 K. Le gaz résultant est refroidi avant d'alimenter

## 1.6. Procédés générant de l'électricité à partir de gaz naturel incluant des piles à combustible

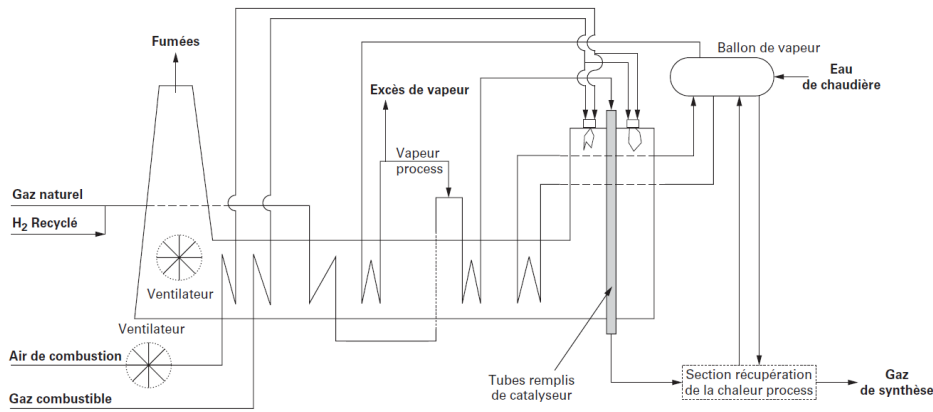


FIGURE 1.26 – Procédé traditionnel de vaporeformage (Giroudière et Le Gall, 2012).

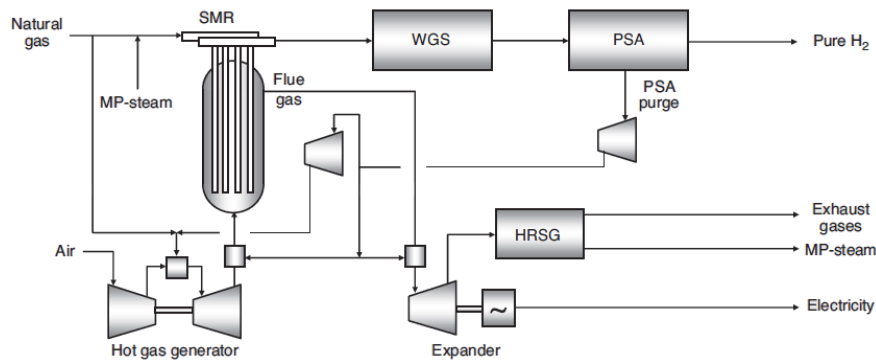


FIGURE 1.27 – Principe du procédé HyGenSys™ (Giroudière *et al.*, 2010).

un réacteur de gaz à l'eau (WGS) afin d'augmenter la production de  $H_2$ . Le gaz issu du réacteur de WGS entre dans une unité de Pressure Swing Adsorption (PSA) afin d'isoler  $H_2$ . Le gaz de purge issu du PSA contenant encore du combustible est comprimé puis brûlé avec du gaz naturel et de l'air à 18 bar. Le mélange est détendu jusqu'à 4,5 bar, les travaux de la turbine et du compresseur à air se compensant. Le flux est à nouveau surchauffé jusqu'à 1573 K par combustion des gaz de purge issus du PSA pour fournir la chaleur nécessaire au réacteur de vaporeformage. Ce flux est surchauffé une troisième fois avant d'être détendu jusqu'à la pression atmosphérique afin de produire de l'électricité. La chaleur contenue dans les fumées est valorisée dans l'unité Heat Recovery Steam Generation.

## 1.6 Procédés générant de l'électricité à partir de gaz naturel incluant des piles à combustible

Au début des années 2000, les systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur incluant des piles à combustible à haute température ont été étudiés par simulation et parfois mis en œuvre. Choudhury *et al.* (2013) proposent une revue des différents procédés envisageables selon l'application visée et recensent les cycles thermodynamiques supplémentaires utilisés afin d'améliorer l'efficacité électrique du procédé. Une seconde revue menée par Zhang *et al.* (2010) s'intéresse également aux différents cycles thermodynamiques et couplages possibles entre une pile à combustible de type SOFC et différentes sources d'énergies comme par exemple la ressource solaire ou encore la biomasse.

## 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

Parmi l'ensemble des cas proposés dans ces deux revues, nous retiendrons ceux qui visent à produire de l'énergie électrique à partir de gaz naturel, tout en capturant le  $\text{CO}_2$  produit. On séparera les procédés proposés en deux catégories, la première où la pile à combustible de type SOFC fonctionne à la pression ambiante et la seconde où elle fonctionne en pression, ce qui permet l'ajout de turbines de détente par la suite.

Dans cette section, les efficacités sont calculées comme le ratio entre l'énergie électrique en courant alternatif produite rapportée à la consommation de gaz exprimée en puissance PCS pour  $\eta_{el PCS}$  et la puissance thermique valorisable est ajoutée à la puissance électrique pour le calcul de l'efficacité de cogénération d'électricité et de chaleur  $\eta_{CHP PCS}$ .

### 1.6.1 Procédés atmosphériques

Généralement, les procédés sont alimentés par du gaz naturel dont le méthane et les hydrocarbures longs sont partiellement pré-reformés en un mélange contenant de l'hydrogène et des chaînes carbonées courtes pour alimenter la pile à combustible. Les procédés revus dans cette partie opèrent à une pression proche ou égale à la pression atmosphérique et présentent un balayage cathodique à l'air. Ces procédés sont étudiés ici uniquement par simulation. Les hypothèses ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans le tableau récapitulatif 1.12.

Chan *et al.* (2002) ont étudié l'influence du combustible pour une architecture de procédé semblable. Les deux combustibles  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  sont indépendamment étudiés. Dans les deux cas, le combustible résiduel en sortie de pile à combustible est consommé dans un brûleur comme illustré en figure 1.28. La chaleur ainsi produite est soit valorisée auprès d'un uti-

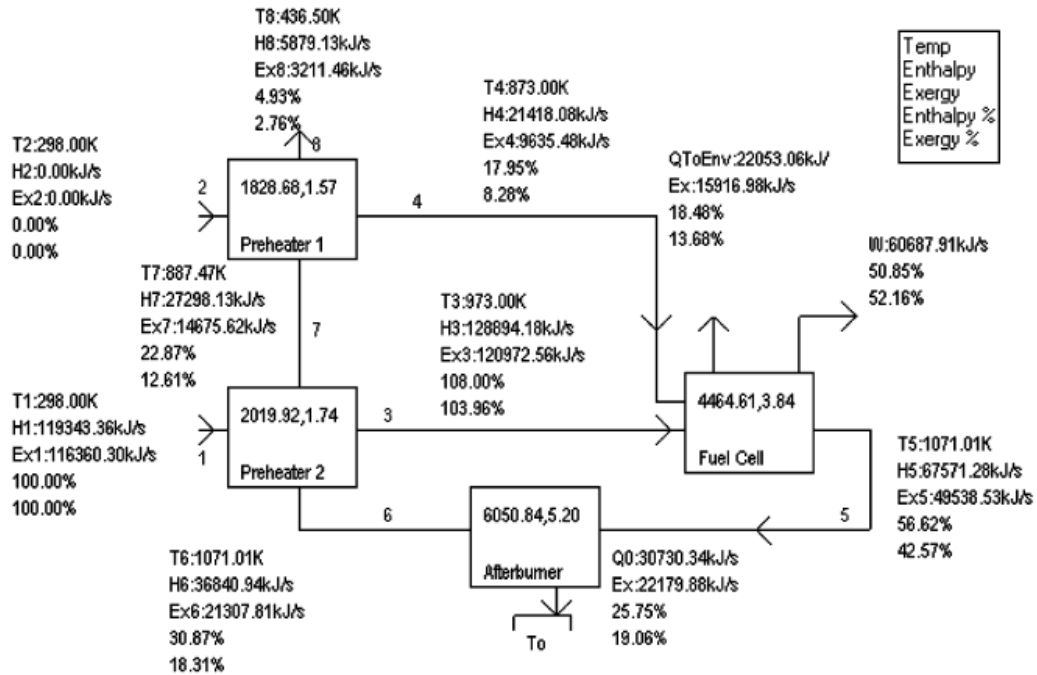


FIGURE 1.28 – Procédé de production d'électricité incluant une pile à combustible SOFC, système alimenté en  $\text{H}_2$  (Chan *et al.*, 2002).

lisateur dans le cas de l'hydrogène, soit utilisée pour le pré-reformage du méthane dans le second procédé. Les empilements électrochimiques sont refroidis dans les deux cas afin de limiter le gradient thermique au sein des cellules. Le procédé de refroidissement n'est pas précisé. Les pertes de charges sont négligées dans l'ensemble du procédé et dans les deux cas,

## 1.6. Procédés générant de l'électricité à partir de gaz naturel incluant des piles à combustible

le balayage à l'air est effectué avec une valeur 6 fois supérieure au débit d'air correspondant au débit d'oxygène consommé dans la pile à combustible. Les auteurs concluent de cette étude que le procédé alimenté en  $\text{CH}_4$  est de 9,8 points plus efficace que le procédé alimenté en  $\text{H}_2$  pour la production l'électricité. Le procédé alimenté en  $\text{CH}_4$  montre un dégagement de chaleur évalué à 173 W par  $\text{kW}_{\text{el}}$  produit, alors qu'il s'élève à 869 W/ $\text{kW}_{\text{el}}$  dans le cas de l'hydrogène. Ainsi, utiliser du méthane comme combustible du procédé semble judicieux du point de vue de l'efficacité énergétique globale du procédé.

Ensuite, Becker *et al.* (2012) ont étudié un procédé de tri-génération de chaleur, d'électricité et d'hydrogène, alimenté par du méthane, voir figure 1.29. Le méthane est mélangé à une partie des gaz anodiques sortant de la pile à combustible riches en espèces oxydées. Le gaz résultant alimente ensuite le pré-reformeur où 20 % du méthane est converti avant d'alimenter la pile à combustible. La puissance de la pile à combustible est de 1 MW. L'hy-

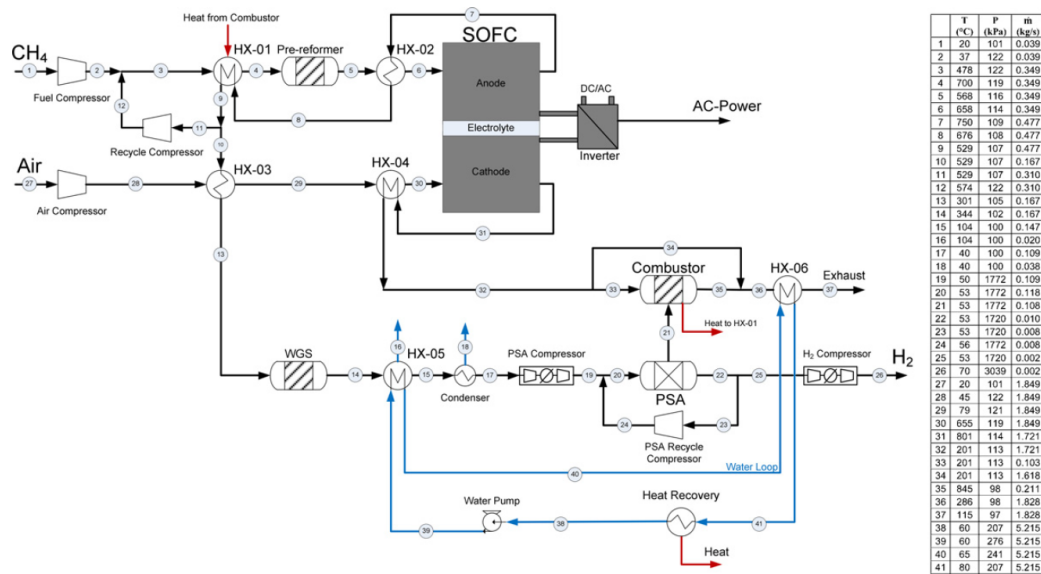


FIGURE 1.29 – Procédé de tri-génération incluant une pile à combustible, (Becker *et al.*, 2012).

drogène est produit à partir du gaz sortant de l'anode par la réaction du gaz à l'eau et est isolé par un système Pressure Swing Adsorption PSA. Il permet d'atteindre des puretés de  $\text{H}_2$  supérieures à 99,99 %. Cependant, si le gaz à purifier contient moins de 70 % de  $\text{H}_2$  alors la quantité d'hydrogène épuré récupérée en sortie de PSA est fortement amoindrie. L'efficacité électrique du procédé atteint 47,3 % sur PCS et l'efficacité totale du procédé de tri-génération est de 76,7 %. Dans cette étude, la perte de charge tout au long du procédé est évaluée à 0,2 bar, impliquant une consommation électrique valant 11 % de la production électrique brute. Les échangeurs sont supposés avoir un pincement de 10 K et des pertes d'énergie thermique sont évaluées à 2 % de l'énergie PCS contenue dans le gaz entrant. On note également que les flux sortant du procédé ont des températures comprises entre 343 K et 388 K.

Enfin, le procédé étudié par Trendewicz et Braun (2013), présenté en figure 1.30, est alimenté avec du biogaz (57 %  $\text{CH}_4$ , 37 %  $\text{CO}_2$ , 5,8 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Le biogaz est mélangé avec une partie des gaz anodiques contenant l'eau nécessaire au pré-reformage, cette recirculation étant effectuée à l'aide d'un éjecteur. 20 % de ce mélange est partiellement reformé pour réduire la fraction de  $\text{CH}_4$  entrant dans la pile à combustible et limiter les gradients thermiques. Ce flux alimente ensuite la pile à combustible SOFC où il semble être supposé que

1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

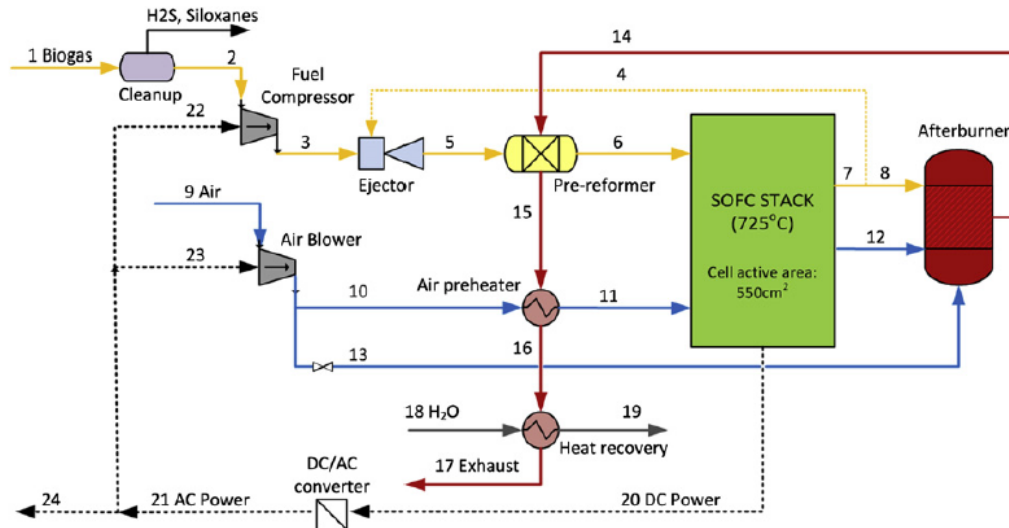


FIGURE 1.30 – Procédé de cogénération alimenté en biogaz et incluant une pile à combustible (Trendewicz et Braun, 2013).

seul  $\text{CH}_4$  réagit et uniquement électrochimiquement. La pile fonctionne adiabatiquement, les gaz s'échauffent de 150 K et le débit d'air est ajusté pour conserver cette contrainte. Le combustible restant en sortie de pile, composé de  $\text{H}_2$  principalement, est envoyé vers un brûleur avec l'air cathodique afin de générer de la chaleur nécessaire au pré-reformeur notamment et de la chaleur valorisable par un autre utilisateur. On relève pour ce procédé les hypothèses suivantes : dans la pile SOFC, il est supposé que le méthane réagit électrochimiquement, les réactions de gaz à l'eau potentiellement parasites dans ce cas n'étant pas considérées. On note également des pertes de charges dans les échangeurs et réacteurs entre 0,01 et 0,1 bar par unité. Concernant les échangeurs, il semble que la plage de température au sein d'une même unité puisse être très large, ce qui peut possiblement engendrer des contraintes mécaniques fortes sur l'équipement.

Les performances et points de fonctionnement des procédés revus sont résumés dans le tableau 1.12. L'efficacité de la production électrique évolue entre 44 et 54 %, alors que l'efficacité en cogénération d'électricité et de chaleur est évaluée à environ 80 %. L'ensemble, non exhaustif, des procédés atmosphériques présentés ici permet de conclure qu'il est avantageux de produire de l'électricité par un procédé à SOFC alimenté en méthane, du fait de la combustion électrochimique du méthane qui est endothermique et de l'utilisation de la chaleur pour reformer le méthane. Cependant, dans tous les cas présentés ici, l'hypothèse implicite de l'absence de la réaction de gaz à l'eau ou de son inverse est faite, cela pouvant engendrer une surestimation de la production électrochimique dans la pile à combustible, augmentant de ce fait sa production électrique. Évidemment, cela ne concerne pas le cas présenté par Chan *et al.* (2002) où la pile est alimentée en hydrogène uniquement. On retiendra également que les pertes de charges supposées dans ces procédés sont très faibles, voire nulles, sous-estimant ainsi le besoin d'énergie électrique correspondant à la fourniture de cette énergie mécanique.

|                         |                       | Chan <i>et al.</i><br>2002 | Chan <i>et al.</i><br>2002 | Becker <i>et al.</i><br>2012 | Trendewicz et Braun<br>2013 |
|-------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Alimentation            |                       | H <sub>2</sub>             | CH <sub>4</sub>            | CH <sub>4</sub>              | biogaz                      |
| Pré-reformage           |                       | non                        | oui                        | oui                          | oui                         |
| T                       | K                     | n/a                        | 973                        | 973                          | 923                         |
| Efficacité              | %                     | n/a                        | 90                         | 20                           | 20                          |
| SOFC                    |                       |                            |                            |                              |                             |
| P                       | bar                   | 1                          | 1                          | 1,1                          | 1                           |
| T                       | K                     | 1073                       | 1073                       | 998                          | 998                         |
| $\Delta T$              | K/cm                  | -                          | -                          | 5,84                         | 6,4                         |
| ASR                     | $\Omega \text{ cm}^2$ | $\approx 1$                | $\approx 1$                | 0,22                         | 0,45                        |
| $U_{\text{op}}$         | V                     | -                          | -                          | 0,78                         | 0,78                        |
| TU                      | %                     | 75                         | 75                         | 62,5                         | 80                          |
| $P_{\text{el}}$         | MW <sub>DC</sub>      | 61                         | 31                         | 1,3                          | 6,2                         |
| $\eta_{\text{DC/AC}}$   | %                     | -                          | -                          | 89,6                         | 96                          |
| $\eta_{\text{el PCS}}$  | %                     | 44,2                       | 54,0                       | 47                           | 46,6                        |
| $\eta_{\text{CHP PCS}}$ | %                     | 94*                        | 73*                        | 77                           | 78,8                        |

TABEAU 1.12 – Hypothèses et résultats des procédés atmosphériques relevés dans la littérature. Balayage à l'air coté cathodique pour tous les procédés. \*Calculé à partir des données de l'article.

### 1.6.2 Procédés hybrides pile à combustible - turbine

Nous avons vu dans l'étude précédente que l'utilisation de piles SOFC permet la production d'électricité mais également de chaleur. Dans le cas où seule la production d'électricité est visée, il peut être judicieux de convertir cette énergie thermique en énergie électrique supplémentaire au moyen de turbine. Les procédés présentés ici utilisent cette technologie et voient leur efficacité augmenter par rapport aux procédés précédemment présentés. Le tableau 1.13 reprend les hypothèses et les principaux résultats observés. Le dernier cas de cette revue concerne les performances d'un démonstrateur mis en place par Siemens Westinghouse (Veyo *et al.*, 2002).

Dans leurs travaux, Inui *et al.* (2005) ont pour objectif la production d'électricité et le captage du CO<sub>2</sub> émis lors de l'utilisation du CH<sub>4</sub>. Une oxy-combustion des combustibles présents dans les gaz sortant de l'anode est mise en place, voir figure 1.31. L'oxy-combustion engendre une élévation de la température des gaz pouvant atteindre 2300 K, ce qui est au-delà de la température d'entrée maximale admissible pour une turbine. Les solutions envisagées consistent soit à injecter de la vapeur plus froide, soit du CO<sub>2</sub> en entrée de turbine. La première solution montre une efficacité de 65 %, soit 1,1 point de plus que pour la seconde solution. L'ensemble des machines tournantes est relié sur le même arbre entraîné principalement par la turbine de post-combustion. Le générateur électrique associé a une efficacité de 95 %. Concernant la pile à combustible, outre les paramètres de fonctionnement présentés dans le tableau récapitulatif 1.13, on note que les empilements électrochimiques sont habilement alternés avec de petites unités de reformage comme illustré en partie droite, permettant une intégration thermique optimale. Une recirculation de 50 % des gaz anodiques sortant de la pile à combustible est mise en place vers le flux d'alimentation de l'unité de reformage.

# 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

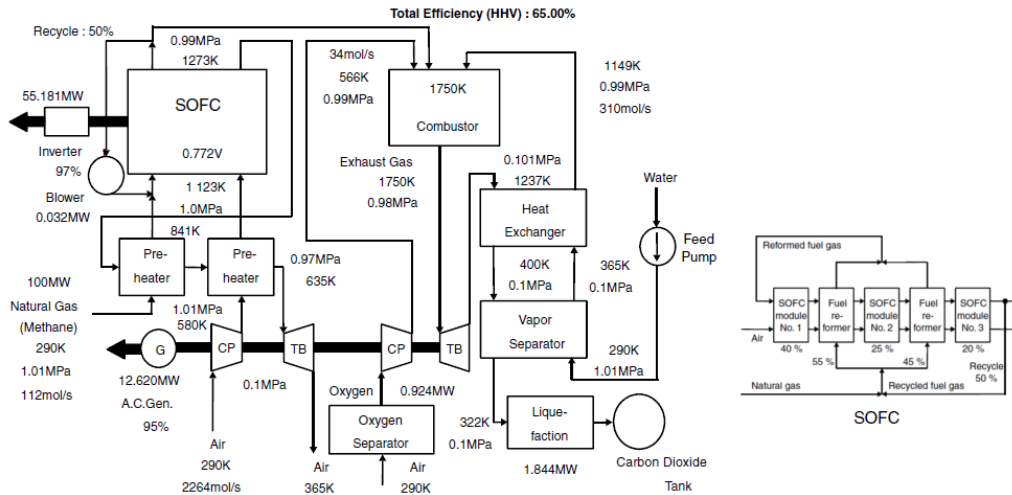


FIGURE 1.31 – Procédé présenté par Inui *et al.* (2005), système avec injection de vapeur.

Le procédé proposé par Park *et al.* (2011) est, par certains points, semblable à celui étudié par Inui *et al.* (2005), du fait d'objectifs semblables, à savoir la production d'électricité et la captage de  $\text{CO}_2$ . On retiendra comme points communs l'intégration thermique forte entre le reformage du gaz naturel et la pile à combustible, la présence d'une oxy-combustion au sortir de l'anode qui permet d'échauffer les gaz complètement oxydés à 873 K avant de les envoyer vers la turbine. Cette dernière est directement couplée à un générateur électrique. Afin de récupérer la seconde partie de la chaleur produite lors de l'oxy-combustion, un flux d'azote en pression y est chauffé et est ensuite détendu dans une seconde turbine, voir figure 1.32. Le flux  $\text{CO}_2$  issu du procédé est à 323 K, 150 bar et contient 0,95 % d'eau résiduelle.

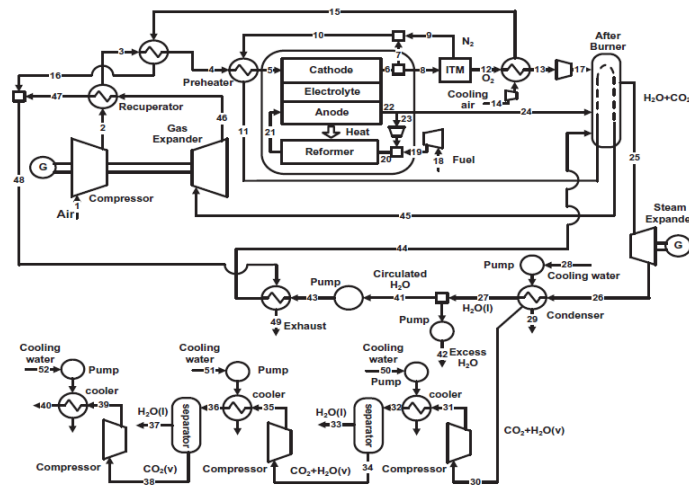


FIGURE 1.32 – Procédé présenté par Park *et al.* (2011).

Il a été obtenu par trois étapes de compression / refroidissement utilisant de l'eau à 293 K. La perte sur l'efficacité du procédé due au captage du  $\text{CO}_2$  est évaluée à 4,2 points. Les pertes de charge sont supposées valoir entre 1,5 et 3 % de la pression opératoire de l'élément considéré.

Récemment, Duan *et al.* (2013) se sont intéressés aux systèmes hybrides à pile à combustible afin de produire de l'électricité sans émission de  $\text{CO}_2$ . Ils proposent dans leur étude un système dit de base où le  $\text{CO}_2$  n'est pas capté et trois variations de ce procédé intégrant

## 1.6. Procédés générant de l'électricité à partir de gaz naturel incluant des piles à combustible

des solutions de captage du  $\text{CO}_2$ . La pression de ces procédés est moindre que celle utilisée dans les autres procédés présentés dans cette section (3 bar vs. 8 - 10 bar). Le cas basique fait appel à une combustion des imbrûlés dans un brûleur en sortie de pile à combustible alimenté par l'air appauvri sortant de la cathode. Dans le cas où le captage  $\text{CO}_2$  est envisagé, une unité de séparation de l'air est ajoutée afin d'avoir une oxy-combustion des combustibles restants. La température de sortie du brûleur est alors trop importante pour entrer dans la turbine. Trois solutions sont envisagées pour l'abaisser. On peut soit ajouter de la vapeur ou du  $\text{CO}_2$  pour limiter l'échauffement des gaz, comme l'ont aussi proposé Inui *et al.* (2005) ou alors des échangeurs peuvent être mis en place pour utiliser cette chaleur très haute température. Ce dernier cas est représenté en figure 1.33. Le  $\text{CO}_2$  sort pur du procédé à 298 K, 80 bar. La perte sur l'efficacité du procédé due au captage du  $\text{CO}_2$  est évaluée à 3 points.

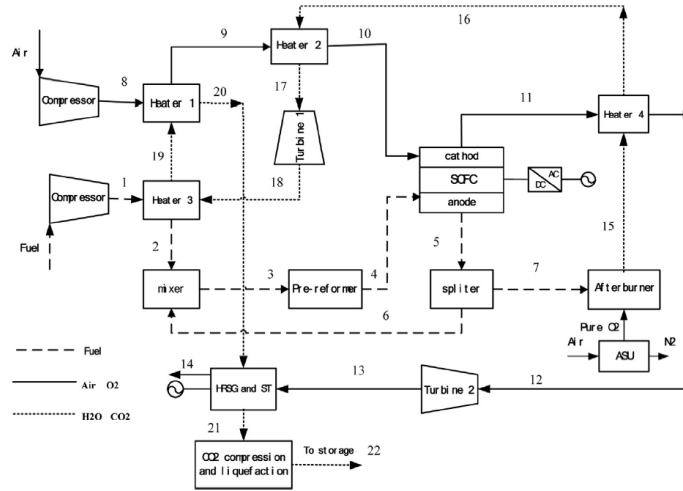


FIGURE 1.33 – Procédé présenté par Duan *et al.* (2013), utilisation d'échangeurs pour limiter la température d'entrée de turbine.

Les procédés mis en place par Siemens Westinghouse au début des années 2000, présentés par Veyo *et al.* (2002) sont au stade de démonstrateurs, les résultats présentés sont issus du retour d'expérience sur une unité de 300 kW<sub>el</sub> dont le schéma procédé simplifié est représenté en figure 1.34. Un procédé de 220 kW<sub>el</sub> a également été étudié et un procédé de 500 kW<sub>el</sub> était en cours de développement pour des applications commerciales. Dans le procédé de 300 kW<sub>el</sub>, la pile à combustible intègre des cellules SOFC tubulaires. L'air utilisé pour la pile fonctionnant à 3 bar est comprimé, chauffé par la combustion des gaz combustibles en sortie de pile, puis turbiné. Le  $\text{CO}_2$  n'est pas capté dans cette application et la chaleur est valorisée auprès d'un utilisateur extérieur. Des retours d'expérience sur des démonstrateurs de puissance supérieure à 300 kW<sub>el</sub> ne sont pas disponibles aujourd'hui dans la littérature.

Les performances et points de fonctionnement des procédés en pression sont résumés dans le tableau 1.13. Dans chacun des procédés présentés ici, aucun n'a recours à une utilité froide excepté pour retirer l'eau contenu dans le  $\text{CO}_2$  lors de son captage. Dans ce cas, l'utilisation d'eau à 293 K est suffisante. D'après ce tableau, il semble que l'ensemble des procédés étudiés par simulation numérique montrent des efficacités pour la production d'électricité entre 59 % et 63 % sur PCS, alors que le démonstrateur mis en place par Siemens Westinghouse a une efficacité de 50 %. On remarque également qu'à la différence des autres procédés revus, ce démonstrateur ne vise pas à capter le  $\text{CO}_2$  émis, ce qui permet la combustion des imbrûlés sous air. La production nette d'électricité par la pile à combustible représente entre 81 % et 84 % de la production électrique totale, exceptée pour le procédé présenté par Duan *et al.*



1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

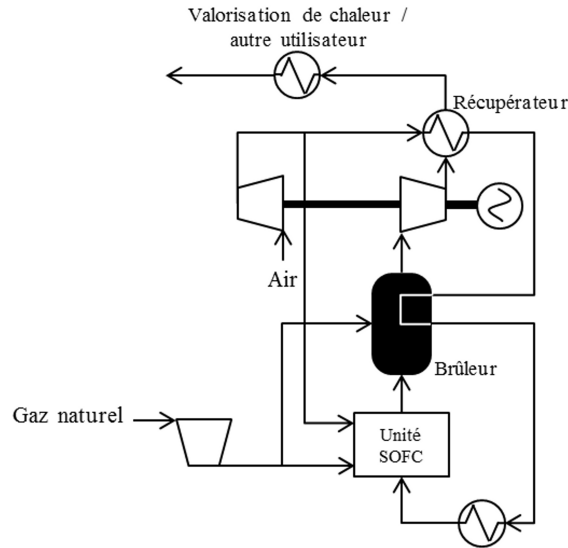


FIGURE 1.34 – Schéma simplifié du démonstrateur 300 kW<sub>el</sub> Siemens Westinghouse.

|                         |       | Inui <i>et al.</i><br>2005 | Park <i>et al.</i><br>2011 | Duan <i>et al.</i><br>2013 | Veyo <i>et al.</i><br>2002 |
|-------------------------|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Pré-reformage           |       |                            |                            |                            | interne <sup>◇</sup>       |
| T                       | K     | ≈ 1200                     | 1098                       | 810                        | -                          |
| P                       | bar   | ≈ 10                       | 10,1                       | 3,2                        | -                          |
| SOFC                    |       |                            |                            |                            |                            |
| T                       | K     | 1123                       | 900                        | 1183                       | 1066                       |
| ΔT                      | K/cm  | 7,5                        | -                          | -                          | -                          |
| P                       | bar   | 10                         | 7,9                        | 3,1                        | 2,9                        |
| U <sub>op</sub>         | V     | 0,772                      | 0,752                      | 0,70                       | 0,670                      |
| TU                      | %     | 85                         | 70                         | 45                         | 83                         |
| η <sub>DC/AC</sub>      | %     | 97                         | 93                         | 92                         | 94                         |
| P <sub>el AC</sub>      | MW    | 55,2                       | 0,9                        | 142                        | 0,222                      |
| Q <sub>air</sub>        | mol/s | 2264                       | 34,5                       | 4970                       | 0,084                      |
| Turbine                 |       |                            | *                          | *                          |                            |
| T <sub>e</sub>          | K     | 1750                       | 1220 / 873                 | 1265 / 1307                | 1233                       |
| P <sub>e</sub>          | bar   | 9,8                        | 7,51 / 7,7                 | 3 / 3,04                   | 3 <sup>◇</sup>             |
| P <sub>s</sub>          | bar   | 1,01                       | 1,07 / 0,2                 | 1,08 / 1,01                | 1 <sup>◇</sup>             |
| η <sub>is turb</sub>    | %     | 90                         | 85 / 90                    | 80                         | -                          |
| η <sub>générateur</sub> | %     | 95                         | 93                         | 98                         | -                          |
| P <sub>el AC Net</sub>  | MW    | 12,6                       | 0,19                       | 76                         | 0,041                      |
| Brûleur                 |       | O <sub>2</sub>             | O <sub>2</sub>             | O <sub>2</sub>             | air                        |
| Captage CO <sub>2</sub> |       | oui                        | oui                        | en option                  | non                        |
| η <sub>el PCS</sub>     | %     | 61,0                       | 58,7                       | 63,1                       | 50,2                       |

TABLEAU 1.13 – Hypothèses et résultats des procédés en pression relevés dans la littérature. Balayage à l'air coté cathodique pour tous les procédés. Données pour \*turbine azote / turbine à vapeur, \*turbine 1 / turbine 2. <sup>◇</sup>Hypothèses d'après les données présentées.

(2013) où ce ratio atteint 72 %. On relève pour chacun de ces cas le débit d'air à la cathode et on remarque que le ratio entre le débit d'air et la puissance électrique produite par la pile à combustible vaut entre 0,035 et 0,041 mol/s/(kW<sub>AC</sub>) pour les trois procédés simulés et atteint 0,084 mol/s/(kW<sub>AC</sub>) dans le cas du démonstrateur.

On constate que les procédés présentés ici produisent de l'électricité bien plus efficacement que les procédés atmosphériques présentés précédemment. On retiendra de cette revue que le fonctionnement sous pression est favorable à la production d'électricité. Dans le cas où le CO<sub>2</sub> est capté, il faut veiller à l'obtenir par oxy-combustion, l'air de balayage de la pile pouvant subir une surchauffe puis une détente afin de produire de l'énergie mécanique.

## 1.7 Purification des gaz

Nous avons vu que dans le cas où l'injection sur le réseau de gaz naturel était envisagée, le gaz produit par les procédés Power-to-SNG devait être mis aux spécifications avec une unité de purification. Nous présentons dans cette partie l'ensemble des technologies adaptées à cette problématique. Elles ne présentent pas de difficultés ou de verrous technologiques majeurs.

### 1.7.1 Captage du CO<sub>2</sub>

Le captage du CO<sub>2</sub> est requis pour deux raisons. D'une part, le procédé Power-to-SNG nécessite l'apport de CO<sub>2</sub> pour la méthanation. Ce CO<sub>2</sub> peut soit provenir des industries productrices de gaz à effet de serre intégrant une solution de captage, soit de biogaz contenant CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. D'autre part, la réaction de synthèse du méthane n'étant pas totale, une proportion de CO<sub>2</sub> résiduelle sera observée dans le gaz naturel de synthèse produit. Afin d'avoir une fraction de CO<sub>2</sub> inférieure à 3 %, un captage du CO<sub>2</sub> en amont de l'injection sur le réseau pourra être envisagé. Différentes technologies sont disponibles avec les critères rassemblés en figure 1.35 où l'objectif est le traitement du biogaz, mélange de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>.

| Criteria   | PSA   | Water wash | Polyglycol scrubber | Amine scrubber       | Membrane technology | Hybrid Membrane/ Cryogenic      |
|--|-------|------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------|
| Fine desulphurization of RBG required                                | Yes   | No         | Recommended         | Yes*                 | Yes                 | Yes                             |
| Gas quality of product gas [CH <sub>4</sub> content in %]            | > 96% | > 97%      | > 97%               | > 99%                | >98%                | >97%                            |
| Methane slip [% of RBG]  | <3%** | 1-2%       | 1-2%                | < 0,1%               | 0,6-6%**            | 0,004%                          |
| Operation pressure [bar]   | 4-7   | 5-10       | 4-7                 | 0-5                  | 5-11                | Membrane: 6-10<br>Cryogenic: 17 |
| Electricity consumption [kWh/Nm <sup>3</sup> RBG, @product gas 7bar] | 0,26  | < 0,25     | 0,24-0,33           | <0,15                | 0,2-0,23            | 0,35-0,37***                    |
| Heat demand (temperatur level)                                       | No    | No         | Yes (55-80 °C)      | Yes (110-160 °C****) | No                  | No                              |
| Demand for chemicals   | No    | No         | Yes                 | Yes                  | No                  | No                              |
| References in Germany (ca.)  | 25    | 28         | 11                  | 32                   | 1                   | 0                               |

\* dependent on type of amine

\*\* strongly dependent on plant set up and mode of operation

\*\*\* energy recovery from CO<sub>2</sub> condensation

\*\*\*\* dependent on operation pressure

FIGURE 1.35 – Technologies de captage du CO<sub>2</sub> contenu dans le biogaz (Torrente, 2014).

## 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

Le procédé classique de captage du  $\text{CO}_2$  consiste à utiliser un lavage aux amines, illustré par la figure 1.36. Il s'agit du procédé qui sera retenu en général dans les procédés abordés dans le chapitre 3. Ce procédé mettant en jeu l'absorption chimique s'adresse à des effluents où la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est inférieure à 0,8 bar. Pour des pressions partielles supérieures, d'autres procédés comme l'absorption physique sont plus adaptés (Descamps, 2004). Le gaz contenant du  $\text{CO}_2$  est mis au contact d'une solution aqueuse d'amine dans une colonne à plateaux, l'absorbeur. Le  $\text{CO}_2$  est chimiquement absorbé sur l'amine et est contenu dans la phase liquide en bas de colonne. Le gaz qui était auparavant chargé en  $\text{CO}_2$  ressort de la colonne appauvri. Le flux liquide d'amine chargé en  $\text{CO}_2$  est envoyé vers la colonne de régénération où a lieu la désorption du  $\text{CO}_2$  à basse pression et plus haute température. La solution d'amine régénérée est renvoyée en tête de la colonne d'absorption pour un nouveau cycle.

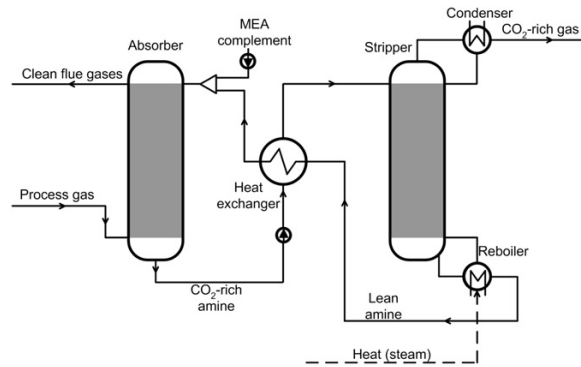


FIGURE 1.36 – Schéma du procédé de captage  $\text{CO}_2$  par absorption sur amine (Skorek-Osikowska *et al.*, 2012).

Les amines utilisées pour ces procédés sont des amines primaires, secondaires et / ou tertiaires, selon le nombre de chaînes carbonées reliées à l'atome d'azote. Les amines primaires du type Mono-Ethanol Amine ou MEA sont très réactives avec le  $\text{CO}_2$ , mais présentent une capacité d'absorption assez faible. A contrario, les amines secondaires sont moins réactives que celles-ci mais montrent une meilleure capacité d'absorption et ces deux tendances sont davantage marquées pour les amines tertiaires (Amann, 2007). Ainsi, pour obtenir des gaz contenant très peu de  $\text{CO}_2$ , il est préférable de choisir un lavage à base d'amine primaire, la MEA étant la référence. Cependant, cette amine, très réactive avec le  $\text{CO}_2$  devient corrosive lorsqu'elle est en forte concentration dans la solution aqueuse (supérieure à 20%<sub>mass</sub> - 30%<sub>mass</sub>). En général, on observe un taux de charge  $\alpha$ , calculé avec l'expression 1.28, compris entre 0,1 et 0,3 pour le solvant dit pauvre, c'est à dire en sortie de colonne de régénération et en tête de colonne d'absorption.

$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{MEA}}} \quad (1.28)$$

La chaleur de régénération utilisée au niveau du rebouilleur augmente si le taux de charge pauvre diminue. Un optimum existe : au-dessus de ce taux de charge pauvre optimal, la consommation ne varie presque plus, alors qu'en deçà, la consommation énergétique du procédé de régénération est très élevée et dépend de ce taux de charge. La chaleur de régénération varie en général entre 4 et 6 GJ par tonne de  $\text{CO}_2$  capté. Le taux de charge riche observé en sortie de colonne d'absorption peut dépasser 0,5.

Dans le cas où le procédé est sous pression, il est possible de réaliser l'absorption en pression mais la régénération devra se faire entre 1 et 2,5 bar afin de faciliter la désorption (Descamps, 2004; Amann, 2007). Les amines sont très sensibles à la présence de soufre, qui

les désactive de façon irréversible. La quantité de soufre sous forme  $\text{SO}_2$  admissible dans le gaz acide est comprise entre 3,8 et 11,5 ppm (Zhao *et al.*, 2013). L'ajout d'une unité de lavage aux amines pour capter le  $\text{CO}_2$  produit dans les centrales thermique de production électrique coûte entre une dizaine et une quinzaine de points de rendement (Zhao *et al.*, 2013).

### 1.7.2 Déshydratation

La gestion de l'eau dans les procédés Power-to-Gas et Gas-to-Power est un point important, notamment pour la teneur en eau lors de l'injection du gaz naturel de synthèse dans le réseau gazier ou encore pour la teneur résiduelle en eau du  $\text{CO}_2$  stocké sous forme supercritique. En effet, la présence de quelques parties par million d'eau dans du  $\text{CO}_2$  ou du  $\text{CH}_4$  peut entraîner la formation d'hydrates, ces solides étant néfastes pour les installations. Dans le cas où des étapes de compression alternées avec des étapes de condensation ne sont pas suffisantes, il est possible de recourir à une déshydratation par tri-éthylène glycol TEG. Il s'agit d'un procédé robuste et largement éprouvé pour cette problématique. Le gaz humide à haute pression vient au contact du tri-éthylène glycol liquide dans le contacteur, voir figure 1.37. Ce dernier se charge alors de l'eau contenu dans le gaz humide. Le TEG est ensuite détendu et chauffé avant d'entrer dans la seconde colonne où il est régénéré. Le taux de charge pauvre usuel du TEG varie entre 98,5 % et 99,99 % (Gandhidasan, 2003; Bahadori et Vuthaluru, 2009).

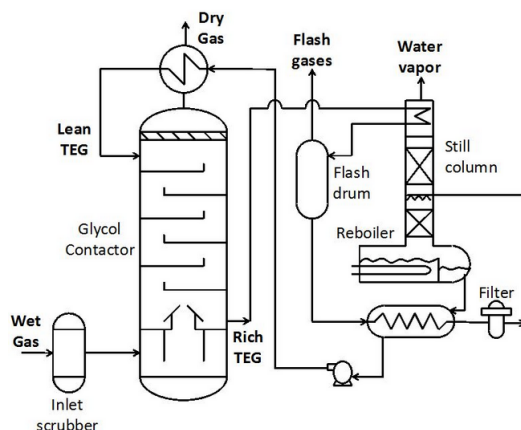


FIGURE 1.37 – Procédé de déshydratation par absorption physique sur tri-éthylène glycol (Netusil et Ditl, 2012).

### 1.7.3 Séparation de $\text{H}_2$

Dans le cas où on souhaite produire massivement de l'hydrogène de grande pureté, les procédés de purification par Pressure Swing Adsorption sont classiquement utilisés (Molburg et Doctor, 2003; Becker *et al.*, 2012). Il s'agit d'un procédé discontinu comportant une ou plusieurs colonnes chargées d'un adsorbant solide, comme par exemple des zéolites. La colonne est traversée par le gaz à épurer sous pression. L'espèce à retirer s'adsorbe sur le solide. Une fois que l'adsorbant est saturé, la pression dans la colonne est abaissée pour la désorption, une partie du gaz épuré retransverse la colonne se chargeant des impuretés adsorbées (de Souza, 2009b; Linde, 2013).

## 1. Qu'est-ce que le Power-to-Gas ? État de l'art du concept, des composants et de la réversibilité

Pour la production l'hydrogène, il est recommandé d'opérer entre 15 et 29 bar et d'avoir une fraction d'H<sub>2</sub> en entrée d'au moins 70 % pour atteindre 85% de récupération de H<sub>2</sub> avec une très grande pureté. Selon la capacité d'adsorption des espèces en présence par le solide, le flux épuré sera soit obtenu à haute pression en sortie de colonne lors de la phase d'adsorption, comme c'est le cas pour H<sub>2</sub> peu adsorbé sur les zéolites, soit il sera obtenu lors de la phase de désorption à basse pression dans le cas où l'espèce est facilement piégée par l'adsorbant (de Souza, 2009b).

Une seconde technique utilise la filtration par membrane. À la différence de la technique précédente, il s'agit d'un procédé continu. Différents mécanismes de transport peuvent avoir lieu, selon la technologie de membrane utilisée (Sun et Thonnellier, 2004) :

**les membranes poreuses** basée sur la diffusion de Knudsen,

**les membranes à tamisage moléculaire**, où le mécanisme d'adsorption - diffusion a lieu, par exemple, sur des zéolites,

**les membranes denses polymères**, basées sur un mécanisme de mise en solution - diffusion, elles sont utilisées industriellement pour la séparation des gaz,

**les membranes denses basées sur la diffusion des atomes dans un solide**, elles sont généralement métalliques et dédiées à la production à petite échelle de H<sub>2</sub>.

Concernant les membranes métalliques, différents métaux sont utilisés pour isoler H<sub>2</sub> d'un gaz (Myers *et al.*, 2002; Acquaviva, 2009). Selon l'alliage utilisé et la température, la perméabilité de H<sub>2</sub> est différente. Les matériaux les plus perméables sont le néodyme, l'yttrium et le palladium (Myers *et al.*, 2002) et le flux d'hydrogène  $\dot{n}$ , exprimé en mol/s, traversant la membrane s'écrit selon l'expression 1.29 où  $K$  est la perméabilité de la membrane en mol/m/s/Pa<sup>0,5</sup>,  $S$  la surface active de la membrane,  $e$  son épaisseur,  $P_{H_2,e}$  la pression partielle de l'hydrogène du flux à traiter,  $P_s$  la pression à laquelle H<sub>2</sub> sort de la membrane et  $n$  un exposant dont la valeur vaut généralement 0,5 (Myers *et al.*, 2002).

$$\dot{n} = \frac{K S}{e} \left( P_{H_2,e}^n - P_s^n \right) \quad (1.29)$$

Quelle que soit la technologie retenue, selon le degré de pureté souhaité sur le rétentat et le perméat, différents modules peuvent être associés. L'hydrogène, de par sa taille, est obtenu dans le perméat et est donc à basse pression en sortie de procédé. La pureté peut atteindre jusqu'à 99,9 % dans le cas de H<sub>2</sub> (Petit, 1995). La séparation de H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> par cette technique fait l'objet de nombreuses recherches dans le cadre du captage de CO<sub>2</sub> (Ryi *et al.*, 2013; Barreiro *et al.*, 2014).

## 1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par montrer l'intérêt que présentent les concepts Power-to-Gas et Gas-to-Power pour la problématique à venir concernant la nécessité de mettre en place un nouveau moyen de stockage des excès de production des ressources renouvelables. Les procédés Power-to-SNG peuvent apporter une solution aux trois difficultés rencontrées sur le réseau électrique, à savoir l'intermittence des ressources renouvelables pouvant engendrer des difficultés d'équilibrage, la désynchronisation entre les périodes de production et les périodes de consommation, et enfin la congestion du réseau électrique nécessitant un autre vecteur énergétique pour transporter l'énergie. La revue des démonstrateurs Power-to-SNG aujourd'hui en cours d'utilisation nous a permis d'identifier les unités élémentaires nécessaires que sont l'électrolyse de l'eau et la production de méthane par la

réaction de Sabatier. La technologie de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température avec des cellules à oxydes solides (SOEC) est celle retenue pour ces travaux. Cette technologie étant réversible et cet aspect étant au cœur du sujet de ce travail, nous nous sommes également intéressés aux procédés Gas-to-Power mettant en œuvre des piles à combustible de type SOFC. Le fonctionnement des cellules à oxydes solides en mode électrolyse et pile à combustible a été présenté, des éléments sur les performances de ces cellules et leur dégradation ont été reportés, de même que l'influence des conditions opératoires comme la pression par exemple. L'hydrogène produit par électrolyse dans les procédés Power-to-SNG étant utilisé pour l'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CH}_4$ , des éléments thermodynamiques, cinétiques et industriels relatifs à la méthanation ont ensuite été proposés. L'étape de reformage du méthane permettant de produire  $\text{H}_2$  à également été décrite puisqu'elle peut faire partie du procédé Gas-to-Power envisagé dans ce travail. Enfin, des éléments relatifs à l'épuration des gaz ont été présentés dans une dernière section. Du fait de la robustesse des procédés revus, il semble que l'unité de purification ne présente pas de verrou technologique.

Malgré cet état de l'art couvrant de nombreux aspects, certains points ne sont pas, ou que partiellement résolus. Une des limitations identifiée concerne le point de fonctionnement des cellules électrochimiques dans des conditions représentatives de la conduite industrielle d'un électrolyseur. Une seconde limitation mise en évidence ici concerne la durée de vie des cellules et l'effet de l'alternance du mode de fonctionnement sur la vitesse de dégradation de ces performances. Ces données sont requises pour évaluer la performance selon le point de fonctionnement choisi et la dégradation de ces performances est indispensable pour réaliser l'analyse économique des procédés proposés. Ce travail de qualification des performances électrochimiques et de leur dégradation sera réalisé dans le chapitre 2 à travers des travaux expérimentaux.

Dans l'objectif de proposer un procédé Power-to-SNG couplé avec le réseau de gaz naturel, il est absolument nécessaire de prendre en compte les spécifications d'injection sur le réseau, les différentes technologies pour ces fonctions ayant été identifiées. La description fine et l'association des différents grands éléments que sont l'électrolyseur, la méthanation et la purification restent à mettre en place pour évaluer énergétiquement un procédé Power-to-SNG. Ces différents aspects seront traités dans le chapitre 3.

Ensuite, la revue des procédés de production d'électricité incluant des piles à combustible a permis de mettre en évidence que les procédés hybrides incluant des turbines démontrent une forte efficacité pour la production d'électricité, les procédés revus faisant intervenir des espèces carbonées dans la zone de réaction électrochimique. Nous nous intéresserons donc dans le chapitre 4 à l'intégration de l'électrolyseur du procédé Power-to-SNG dans un procédé Gas-to-Power dédié à la production d'électricité tout en captant le  $\text{CO}_2$ . Une contrainte de ce procédé, liée à la réversibilité, est le fonctionnement de la pile à combustible avec un mélange de combustibles contenant uniquement des espèces non carbonées.

Enfin, le dernier chapitre considèrera les différents procédés mis en place dans les chapitres 3 et 4 afin de proposer un coût pour le SNG produit par le procédé Power-to-SNG et un coût pour l'électricité restituée par le procédé réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power. Pour cela, les tendances issues des données expérimentalement observées pour ce qui concerne les performances et leur vitesse de dégradation seront utilisées, ce qui permettra d'évaluer ces deux coûts avec des données décrivant le comportement des empilements électrochimiques basées sur l'expérience.



## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

### 2.1 Objectifs des travaux expérimentaux

Un réacteur électrochimique basé sur la technologie des cellules à oxydes solides est un réacteur surfacique coûteux, pouvant fonctionner comme électrolyseur et comme pile à combustible, sous des conditions opératoires adéquates. Le coût de la surface active étant important, il apparaît souhaitable que la surface installée soit pleinement utilisée et que la vitesse de dégradation de la performance soit la plus faible possible. Ces deux aspects, que ce soit en mode électrolyseur ou en mode pile à combustible, peuvent être affectés par l'alternance de fonctionnement entre les deux modes.

L'évaluation de l'intérêt énergétique et économique d'un procédé Power-to-SNG et d'un procédé réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power intégrant des cellules à oxydes solides requiert la connaissance du couple performance initiale et vitesse de dégradation de celle-ci. La littérature existante sur ces deux aspects ne fournit pas de données précises, cohérentes et adaptables aux conditions envisagées pour notre procédé. Sur la performance en électrolyse, les données à la tension thermoneutre et / ou pour des taux de conversion élevés sont inexistantes. Concernant les études de vitesse de dégradation de cette performance, les niveaux de tension opératoire sont en général proches du volt (fonctionnement allothermique de l'électrolyseur) et les taux de conversion inférieurs à 40 %. L'effet de l'alternance des modes est, comme nous l'avons vu, très peu abordé. Les données relatives aux performances initiales des cellules permettront d'établir le modèle de cinétique électrochimique pour le mode électrolyse et pour le mode pile à combustible, ces modèles étant utilisés respectivement pour évaluer les performances énergétiques du procédé Power-to-SNG dans le chapitre 3 et celles du procédé Gas-to-Power dans le chapitre 4. Les données relatives à la dégradation des performances selon le temps de fonctionnement et l'effet de l'alternance entre les deux modes seront quant-à-elles utilisées pour l'évaluation économique des procédés, proposée dans le chapitre 5, le couple performance - dégradation intervenant dans le calcul du coût d'investissement et du coût d'exploitation relatifs à l'unité d'électrolyse de la vapeur d'eau.

Dans ce chapitre, les moyens expérimentaux, les techniques de mesures et les protocoles expérimentaux mis en œuvre sont détaillés. Puis les résultats en termes de performances initiales seront présentés, suivis des résultats obtenus lors des essais de longue durée. Finalement, la dernière partie sera consacrée à l'établissement du modèle cinétique électrochimique à partir des données collectées au long des différents essais et à l'analyse des résultats obtenus lors des essais de longue durée afin de proposer des lois de vitesse de dégradation de la performance cohérentes avec la valeur de performance associée. Ces essais seront menés



en mode électrolyse ou en alternance entre les modes de fonctionnement électrolyse et pile à combustible.

## 2.2 Moyens expérimentaux

### 2.2.1 Cellule commerciale optimisée

La cellule utilisée pour ces tests électrochimiques est une cellule optimisée commerciale. Il s'agit d'une cellule à électrode support dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau 2.1. Les matériaux mis en œuvre font partie de ceux traditionnellement utilisés dans l'élaboration de ce type de cellule. Le diamètre total est de 50 mm, et le diamètre le plus petit est celui de l'électrode à oxygène, valant 20 mm. La surface électrochimiquement active  $S$  est donc de  $3,14 \text{ cm}^2$ . Les performances de cette cellule dans les conditions standards d'utilisation ont récemment été présentées et comparées selon son environnement : seule, incluse dans un motif élémentaire ou dans un empilement de 25 cellules (Di Iorio *et al.*, 2014; Reytier *et al.*, 2014).

| Couche                               | Matériau                            | Épaisseur ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Électrode $\text{O}_2$               | Cobaltite de Lanthane-Strontium LSC | 20-30                       |
| Barrière de diffusion                | Cérine gadolinée GDC                | 2                           |
| Électrolyte                          | Zircone Stabilisée à l'Yttrine 8YSZ | 3-5                         |
| Électrode $\text{H}_2$ fonctionnelle | Nickel Ni et 8YSZ                   | 12                          |
| Électrode $\text{H}_2$ support       | Ni - 3YSZ                           | 500                         |
| Couche collectrice réduite           | Ni                                  | irrégulière, $< 10$         |

TABLEAU 2.1 – Composition, sous forme réduite, de la cellule commerciale optimisée.

### 2.2.2 Installation expérimentale

Les essais ont été menés au CEA Liten de Grenoble, sur les bancs Carmen n°2 et 3, dédiés aux monocellules en fonctionnement électrolyse. Le montage expérimental du banc est détaillé en figure 2.1. Le compartiment à oxygène est alimenté en oxygène pur ou en air par le centre. Les gaz du compartiment à oxygène sont évacués dans le four. L'électrode à hydrogène est alimentée en vapeur d'eau et hydrogène par le centre, le compartiment étant étanche. Les gaz produits à cette électrode sont évacués sur le pourtour de la cellule et peuvent être récupérés à l'extérieur du four pour analyse. Le porte-cellule en alumine sur lequel la cellule repose possède une gorge circulaire pour assurer une bonne distribution des gaz à la surface de l'électrode et l'évacuation des gaz de sortie.

Pour un contact électrique optimal, une charge gravitaire adaptée est appliquée sur la cellule par l'intermédiaire de masses ajoutées à l'extérieur du four. Le collectage du courant est assuré par deux grilles comme indiqué sur la figure 2.1 : une grille d'or de 100 mailles/ $\text{cm}^2$  côté électrode à oxygène et une grille de nickel de 100 mailles/ $\text{cm}^2$  côté électrode à hydrogène.

La mesure de tension est dissociée de l'application du courant et de ce fait, 4 fils sont reliés à la cellule par l'intermédiaire des grilles. Deux fils sont dédiés à l'application du courant les deux autres fils servant à mesurer la tension aux électrodes. De la pâte vitrocéramique assure l'étanchéité entre la chambre à hydrogène et l'extérieur (atmosphère du four).

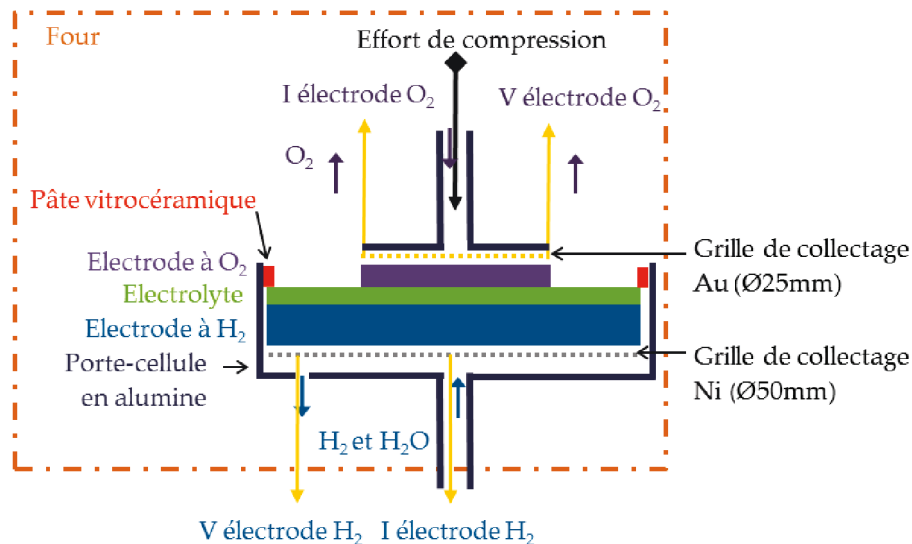


FIGURE 2.1 – Schéma d'une cellule sur le montage expérimental du banc Carmen.

Trois thermocouples de type K sont utilisés pour le contrôle de la température du four et de la cellule. Le premier est inséré dans le porte-cellule, le plus proche possible du centre géométrique et permet de contrôler la température de la cellule, qui correspond à la température dite de l'essai. Selon les essais, un second thermocouple est ajouté dans l'atmosphère gazeuse, par le tube d'amenée d'air. Il mesure la température dans le milieu gazeux situé quelques millimètres au-dessus du centre géométrique de la cellule. Le dernier thermocouple sert à la régulation du four.

Un dispositif composé de régulateurs de débit Brooks Instrument et d'électrovannes relié au réseau de gaz permet d'alimenter les deux compartiments en air, oxygène, hydrogène et vapeur d'eau. Le synoptique du banc est présenté en figure 2.2. Les différents éléments sont pilotés sous RSViewsystem par un automate Rockwell. Les données de débits, températures, tension et courant sont enregistrées automatiquement toutes les secondes dans notre cas. À l'électrode à  $H_2$ , le débit maximum est de  $28,3 \text{ Nml/min/cm}^2$ , augmenté par la suite à

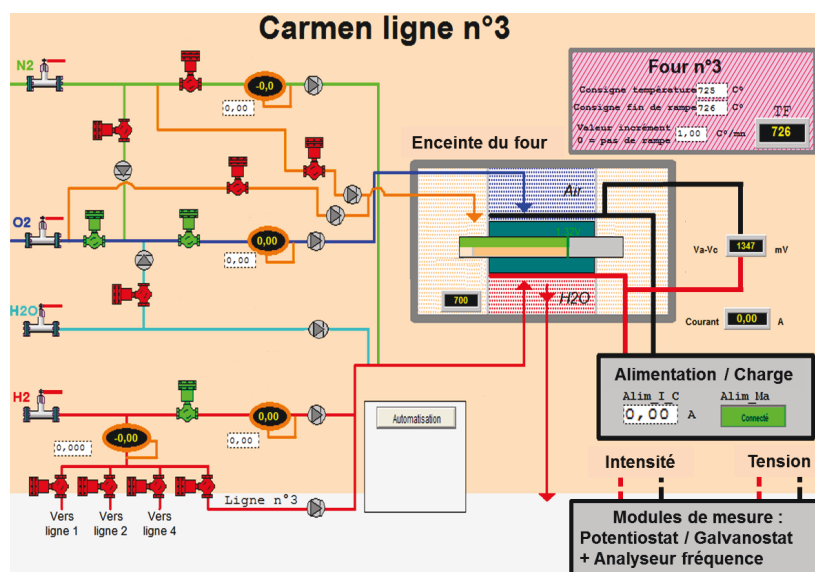


FIGURE 2.2 – Synoptique du banc expérimental Carmen.

## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

59 Nml/min/cm<sup>2</sup> pour une alimentation en vapeur contenant 10 % de H<sub>2</sub>, le balayage côté O<sub>2</sub> étant au maximum de 42 Nml/min/cm<sup>2</sup>. Une alimentation électrique de type Xantrex 33V-16A est utilisée pour fournir le courant nécessaire à la cellule en fonctionnement électrolyse. Pour les essais où la cellule fonctionne en mode pile à combustible, une alimentation à quatre quadrants Kikusui PBZ 20-20 pouvant fonctionner comme source de courant ou comme charge électrique est employée. Un potentiostat/galvanostat couplé à un analyseur de réponse en fréquence Autolab FRA2-PGSTAT 302 N est utilisé pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et le tracé des courbes de polarisation.

### 2.2.3 Techniques de caractérisation des performances

Le banc et son instrumentation permettent de caractériser les performances des cellules par deux moyens différents : les courbes de polarisation et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation fournissent l'évolution de la tension opératoire  $U_{op}$  avec  $j$ . Ce sont des mesures de performances instantanées. Pendant la mesure, l'intervalle d'intensité est balayé avec une vitesse de 20 mA par seconde, cela représentant un bon compromis entre stabilité du système et rapidité des mesures. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une mesure de l'impédance électrique de la cellule en fonction de la fréquence du signal appliqué. Elle permet une détermination des résistances ohmique et de polarisation de la cellule et de ses électrodes. Elle caractérise une cellule en régime quasi-stationnaire à un point de fonctionnement donné. Cette technique permet de détailler les contributions élémentaires des différentes interfaces et processus mis en jeu lors du fonctionnement de la cellule. Le principe de cette mesure est détaillé en annexe B.1. La représentation de Nyquist, où la partie imaginaire  $-Z''$  de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle  $Z'$ , a pour allure générale le diagramme de la figure 2.3. Les valeurs de

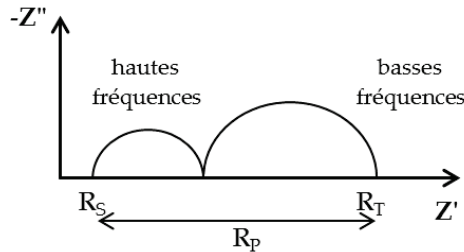


FIGURE 2.3 – Exploitation des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique.  $R_S$  est la résistance ohmique,  $R_P$  est la résistance de polarisation, liée aux phénomènes aux électrodes et  $R_T$  est la résistance totale telle que  $R_T = R_S + R_P$ .

$Z'$  lorsque  $-Z''$  s'annule ainsi que le nombre et l'amplitude des arcs présents permettent d'identifier les principaux phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement et leur importance relative. L'évolution de l'allure du diagramme permet d'identifier les phénomènes responsables des variations des performances des cellules par domaine de fréquences. Par exemple, la qualité des contacts électriques dans le montage est liée à la valeur de  $R_S$ , obtenue à haute fréquence, la conduction des charges étant un phénomène rapide.  $R_S$  caractérise ainsi la perte ohmique dans la cellule et l'impact du montage. La diffusion des espèces dans l'électrode, phénomène plus lent, est reliée au signal basse fréquence.

Enfin, la mesure de l'OCV (Open Circuit Voltage) permet de diagnostiquer le niveau d'étanchéité entre les deux compartiments cathodique et anodique. Cette tension correspond à la tension expérimentalement mesurée pour une densité de courant nulle et est normalement égale à la tension de Nernst.

### 2.2.4 Incertitudes de mesure

Les différents régulateurs et appareils de mesure utilisés pour l'étude expérimentale des cellules électrochimiques permettent de mesurer des valeurs avec un certain intervalle d'incertitude. On relève dans les spécifications des constructeurs les valeurs présentées dans le tableau 2.2 pour l'incertitude relative aux régulateurs de débits et à la mesure de courant, de tension et de température. On note  $D$  la mesure des régulateurs de débits exprimée en  $\text{Nl/h}$  dans l'interface de pilotage du banc. Le fournisseur de cellules n'indique pas de tolérance sur la surface active de la cellule. Ces mesures sont utilisées pour calculer d'autres grandeurs comme les taux de conversion SC et d'utilisation TU, la fraction molaire en  $\text{H}_2$  du débit alimentant l'électrode à  $\text{H}_2$ ,  $R_{\text{eq}}$ , etc. Ces valeurs d'incertitude seront utilisées pour évaluer l'incertitude sur les grandeurs mesurées en début de durabilité notamment, à l'aide des formulations détaillées en annexe B.3.

| Mesure     | Débit $D$    | Intensité $I$ | Tension $U$  | Température $T$     |
|------------|--------------|---------------|--------------|---------------------|
| Incrtitude | $\pm 0,5 \%$ | $\pm 0,2 \%$  | $\pm 0,2 \%$ | $\pm 2,5 \text{ K}$ |

TABLEAU 2.2 – Incertitudes sur la valeur lue des instruments de mesure.

## 2.3 Protocoles expérimentaux

Pour rappel, l'objectif de ces tests électrochimiques est d'obtenir des données expérimentales de performance permettant d'établir un modèle cinétique. Pour cela, des courbes de polarisation sont tracées dans différentes conditions. Le second objectif étant d'obtenir des données sur la vitesse de dégradation de ces performances, des essais de longue durée sont également mis en place.

### 2.3.1 Démarrage et arrêt de l'essai

Une fois la cellule mise en place comme indiquée en figure 2.1, différentes étapes sont nécessaires avant de la faire fonctionner. En effet, la pâte vitrocéramique permettant de rendre étanche le compartiment à hydrogène doit être mise en forme par traitement thermique, les contacts électriques aux électrodes doivent être optimisés et enfin le nickel du cermet de l'électrode à hydrogène doit être réduit. Ces différentes étapes sont représentées en figure 2.4.

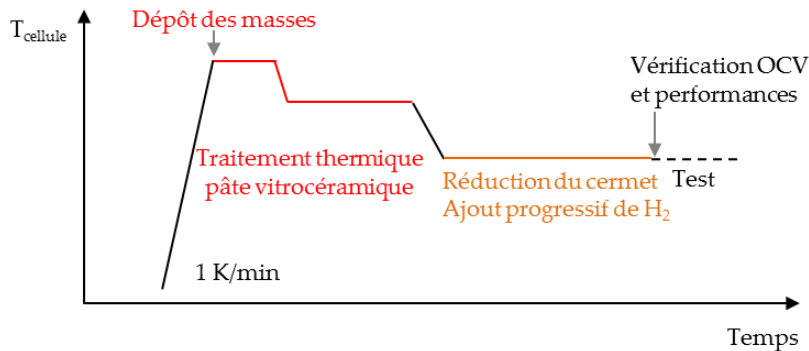


FIGURE 2.4 – Protocole de démarrage des essais.

## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

La mise en forme de la pâte vitrocéramique est obtenue par traitement à haute température. La température du four est incrémentée de 1 K par minute afin que le gradient thermique soit faible, évitant ainsi la rupture des matériaux. La phase de mise en température est effectuée avec un balayage de 3,1 Nml/min/cm<sup>2</sup> d'air côté électrode à oxygène et 3,1 Nml/min/cm<sup>2</sup> d'azote côté électrode à hydrogène. Le traitement thermique est nécessaire pour une bonne accroche de la pâte vitrocéramique sur la cellule, sa cristallisation permettant l'étanchéité entre les deux compartiments. Au début du traitement thermique, la charge gravitaire est ajoutée sur la cellule par poses successives de masses, jusqu'à 4 à 5 kg. Elle permet d'accroître le contact électrique entre les différentes parties du montage.

La réduction du cermet a lieu à 1073 K. Elle assure le passage de NiO-YSZ à Ni-YSZ. Cette réduction entraîne, en outre, une contraction volumique de l'électrode et une augmentation de sa porosité. Pour procéder à la réduction, l'azote balayant l'électrode à hydrogène est progressivement remplacé par de l'hydrogène. Une fois l'atmosphère stabilisée sous H<sub>2</sub> pur, l'étanchéité est contrôlée par la mesure de l'OCV. L'essai peut débuter si l'OCV observé est compris entre 1,17 et 1,2 V à 1073 K, cela traduisant une bonne étanchéité entre les deux compartiments. Ensuite, la qualité du contact électrique est mesurée par spectroscopie d'impédance sous H<sub>2</sub> à l'OCV à 1073 K. Sur les bancs Carmen et avec la cellule considérée, le contact électrique est satisfaisant pour une valeur de la résistance série  $R_S$  inférieure à 0,10  $\Omega$  cm<sup>2</sup> à 1073 K. L'ensemble des valeurs relevées dans les essais est compris entre 0,05 et 0,09  $\Omega$  cm<sup>2</sup> pour les mesures à 1073 K, cette valeur allant jusqu'à 0,13  $\Omega$  cm<sup>2</sup> pour une mesure à 973 K. Le lancement de l'essai est validé lorsque les valeurs d'OCV et de  $R_S$  sont satisfaisantes.

En fin d'essai, la charge gravitaire est partiellement retirée pour ne laisser qu'une masse de 1 kg, le débit balayant l'électrode à hydrogène est fixé à 10,6 Nml/min/cm<sup>2</sup> d'azote contenant 3 % de H<sub>2</sub> afin de conserver autant que possible le cermet sous sa forme réduite et le débit balayant l'électrode à oxygène est fixé à 10,6 Nml/min/cm<sup>2</sup> d'air. La diminution de la température jusqu'à la température ambiante est pilotée avec une rampe de 1 K/min.

### 2.3.2 Mesure de performances

Pour qualifier les performances initiales de la cellule, des courbes de polarisation sont tracées pour différents débits d'entrée des gaz jusqu'à atteindre le point de fonctionnement souhaité en termes de tension et taux de conversion. Ces courbes sont tracées pour une densité de courant croissante puis décroissante en restant dans un domaine de tension limité pour ne pas dégrader la cellule. Concernant le point de fonctionnement de la cellule, le choix du pilotage sera présenté et justifié par la suite. On relève sur la courbe de polarisation la densité de courant correspondant aux différentes tensions caractéristiques du mode de fonctionnement choisi, noté EV pour le mode électrolyseur et PC pour le mode pile à combustible, comme indiqué dans le tableau 2.3. Une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique à ces différentes densités de courant est réalisée, avec une amplitude du signal sinusoïdal  $\Delta j$  de 6,37 ou 15,9 mA cm<sup>-2</sup> selon le domaine de linéarité défini par la courbe de polarisation associée.

### 2.3.3 Essais automatisés et module de pilotage

Généralement, lors d'études expérimentales, les cellules sont alimentées avec un débit de réactifs fixe et sont soumises à une consigne de densité de courant (voir chapitre 1). Le taux de conversion est alors fixé et la tension est une grandeur résultante. On parle, dans ces conditions, de pilotage galvanostatique. Le pilotage potentiostatique présente l'avantage

| Tension  | Mode |                          |
|----------|------|--------------------------|
| $U_{tn}$ | EV   | Tension opératoire       |
| 1,1 V    | EV   | Tension en zone linéaire |
| OCV      | EV   | Tension à l'abandon      |
| OCV      | PC   | Tension à l'abandon      |
| 0,85 V   | PC   | Tension en zone linéaire |
| 0,80 V   | PC   | Tension opératoire       |

TABLEAU 2.3 – Tensions équivalentes pour les mesures SIE.

de piloter directement le régime thermique de la cellule en fonctionnement électrolyse (voir chapitre 1). Mais, dans le cas où la tension et les débits de réactifs sont fixes, alors le taux de conversion des réactifs va diminuer du fait de la dégradation de la densité de courant. À l'échelle industrielle, cela implique que le procédé va produire un volume important de vapeur d'eau qui ne sera pas utilisé dans l'électrolyseur, ce qui peut réduire conséquemment l'efficacité énergétique du procédé si aucune boucle de recirculation n'est mise en place.

Du fait de ces considérations de conduite industrielle, la cellule est pilotée ici de façon originale avec des consignes sur la tension et le taux de conversion. Pour cela, un module d'automatisation est développé et ajouté dans l'automate afin de pouvoir réaliser un pilotage potentiostatique à taux de conversion imposé. L'étude proposée ici concernant les modes électrolyseur et pile à combustible, ce module devra pouvoir les prendre en compte et les dissocier. Les différences principales entre ces deux modes en termes de pilotage sont le signe du courant et la formule permettant le calcul de la conversion des réactifs. De façon pratique, pour calculer le taux de conversion SC de la vapeur en mode électrolyseur, mode noté EV, et le taux d'utilisation TU de l'hydrogène en mode pile à combustible, mode noté PC, les formulations 2.1 et 2.2 établies à partir des expressions de définition 1.11 et 1.13 sont respectivement utilisées dans le module.  $D$  étant obtenu à partir des consignes des régulateurs, il est exprimé en  $Nl/h$ .

$$SC = \frac{41,813 |I|}{(1 - x_{H_2}) D_{cath}} \quad (2.1)$$

$$TU = \frac{41,813 I}{x_{H_2} D_{an}} \quad (2.2)$$

Le module d'automatisation spécifiquement développé se présente sous la forme de la fenêtre représentée en figure 2.5. L'utilisateur renseigne les consignes sur la composition des gaz du côté de l'électrode à  $H_2$  avec la valeur de  $x_{H_2}$ , le reste du mélange étant de la vapeur, la consigne sur la tension et la consigne sur le taux de conversion ou d'utilisation (SC en mode EV et TU en mode PC). Les pas de variation des grandeurs ajustées (intensité et débit) et les intervalles de tolérance sur les grandeurs consignées (tension et SC ou TU) sont choisis de telle sorte que le module de pilotage converge rapidement vers les consignes indiquées.

### 2.3.4 Durabilité en mode électrolyseur

Lors des essais en durabilité en mode électrolyseur, la tension thermoneutre est appliquée entre les électrodes et le taux de conversion de la vapeur est fixé avec le module d'automatisation. Les conditions opératoires des différents essais sont rassemblées dans le tableau 2.4. Les essais sont dissociés selon leur température (1073 et 973 K) et le taux de conversion de

## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

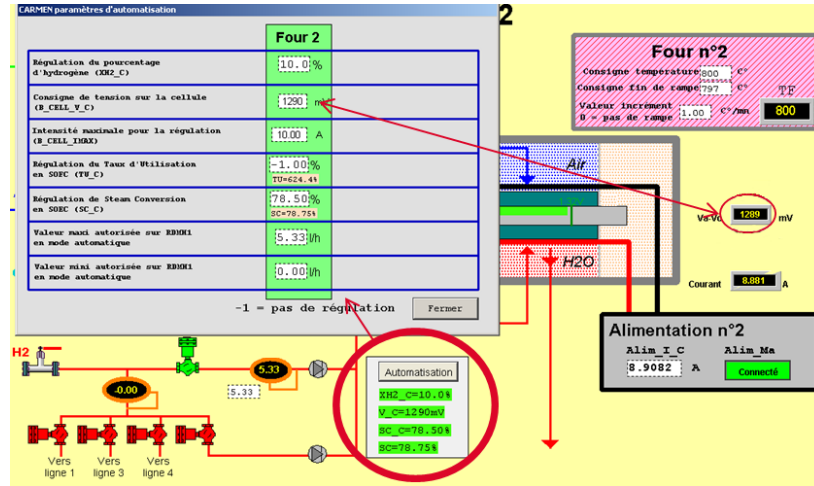


FIGURE 2.5 – Module d'automatisation pour pilotage potentiostatique et iso-conversion.

la vapeur SC (75 et 45 %) lors du fonctionnement en mode EV. Le mélange côté électrode à  $H_2$  est tel que  $H_2/H_2O$  vaut 10/90. Une fraction de  $H_2$  dans les réactifs entrant est conservée afin de garantir une atmosphère réductrice à l'électrode à  $H_2$  nécessaire à la préservation du cermet à l'état réduit, ceci quelles que soient les conditions opératoires. Le balayage à l'électrode à  $O_2$  est effectué avec de l'oxygène pur. La température est maintenue à la température nominale de l'essai et est ajustée manuellement dans ce but. Le débit, la température et le courant sont enregistrés en continu et l'essai dure environ 500 heures.

| Mode | T<br>K | SC<br>% | $U_{EV}$<br>V | Nombre<br>d'essai |
|------|--------|---------|---------------|-------------------|
| EV   | 1073   | 75      | 1,289         | 2                 |
| EV   | 1073   | 45      | 1,289         | 1                 |
| EV   | 973    | 45      | 1,283         | 2                 |

TABEAU 2.4 – Conditions d'établissement des courbes de polarisation initiales et paramètres de pilotage pour les différents essais de durabilité en mode EV.

Les essais en mode EV uniquement sont associés à un essai dont le fonctionnement alterne entre les deux modes, avec des conditions identiques pour le mode EV. De ce fait, les performances de la cellule dans les deux modes EV et PC sont relevées initialement pour tous les essais avec des courbes de polarisation et des mesures SIE, comme indiquées dans le paragraphe 2.3.2. En fin d'essai, ces mesures sont réitérées en modes EV et PC, avec les débits finaux satisfaisant aux conditions sur la tension et le taux de conversion, et avec les débits initialement déterminés, le taux de conversion associé étant alors très inférieur à la consigne choisie. Il n'y a pas d'essai réalisé en mode PC uniquement.

### 2.3.5 Durabilité en fonctionnement alterné

Pendant les essais en fonctionnement alterné, la cellule fonctionne alternativement en mode électrolyseur EV puis en mode pile à combustible PC. Les cycles durent 7 heures, dont 3h45 en mode EV et 2h30 en mode PC en première approche. En effet, l'aspect dynamique de ce type de système apparaît ici mais ce dernier ne faisant pas l'objet de cette étude, un seul type de cycle sera étudié. Le tableau 2.5 détaille les conditions relatives à ces essais. La

composition gazeuse  $H_2/H_2O$  à l'électrode à  $H_2$  est fixée à 10/90 pour le mode EV et à 97/3 pour le mode PC. 3% de vapeur sont conservés dans la composition d'alimentation du mode PC afin de stabiliser la mesure d'OCV à une valeur calculable avec l'expression de la tension de Nernst. Le déroulement temporel d'un cycle de fonctionnement est représenté en figure 2.6, les conditions reportées étant représentatives de l'essai mené à 1073 K

| Mode    | T<br>K | SC<br>% | $U_{EV}$<br>V | TU<br>% | $U_{PC}$<br>V | Nombre<br>d'essai |
|---------|--------|---------|---------------|---------|---------------|-------------------|
| EV & PC | 1073   | 75      | 1,289         | 70      | 0,800         | 1                 |
| EV & PC | 973    | 45      | 1,283         | 60      | 0,800         | 1                 |

TABLEAU 2.5 – Conditions d'établissement des courbes de polarisation initiales et paramètres de pilotage pour les différents essais de durabilité alternant entre les deux modes.

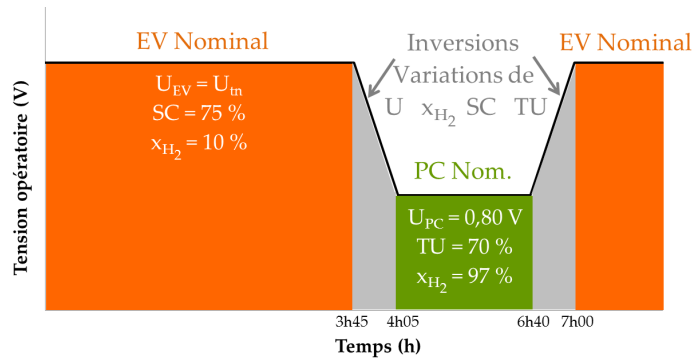


FIGURE 2.6 – Déroulement temporel d'un cycle, conditions représentatives de l'essai réalisé à 1073 K.

Lors des étapes d'inversion, la cellule est toujours soumise à une tension et à un taux de conversion ou d'utilisation donnés. Différentes consignes sont successivement appliquées par paliers de quelques minutes, la durée étant ajustée en chaque début d'essai. Ces valeurs intermédiaires sont choisies pour aller graduellement vers le point de fonctionnement du régime nominal suivant. Un focus sur l'inversion de fonctionnement du mode EV vers le mode PC est illustré en figure 2.7. L'inversion à proprement parlé dure environ 20 minutes. Il n'y a pas de pic sur le signal de tension et des taux de conversion et d'utilisation, étant donné la stratégie d'inversion choisie et la rapidité d'action de l'automate.

En début et en fin d'essai, les différentes mesures pour qualifier les performances de la cellule sont effectuées. Le protocole de mesures est identique au cas précédent.

## 2.4 Résultats expérimentaux

### 2.4.1 Mesures de performances initiales

Les données obtenues ici serviront à établir le modèle de comportement de  $R_{eq}$  selon la valeur du débit alimentant l'électrode à  $H_2$  pour différentes conditions opératoires et dans les deux modes de fonctionnement considérés. Les essais présentés ici sont une sélection de l'ensemble des essais mis en place, satisfaisant aux conditions de validation du montage et qui se sont terminés sans incident majeur. Au fil des essais menés, les courbes de polarisation en mode électrolyseur présentées en figure 2.8 ont été obtenues, pour un balayage sous  $O_2$



## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

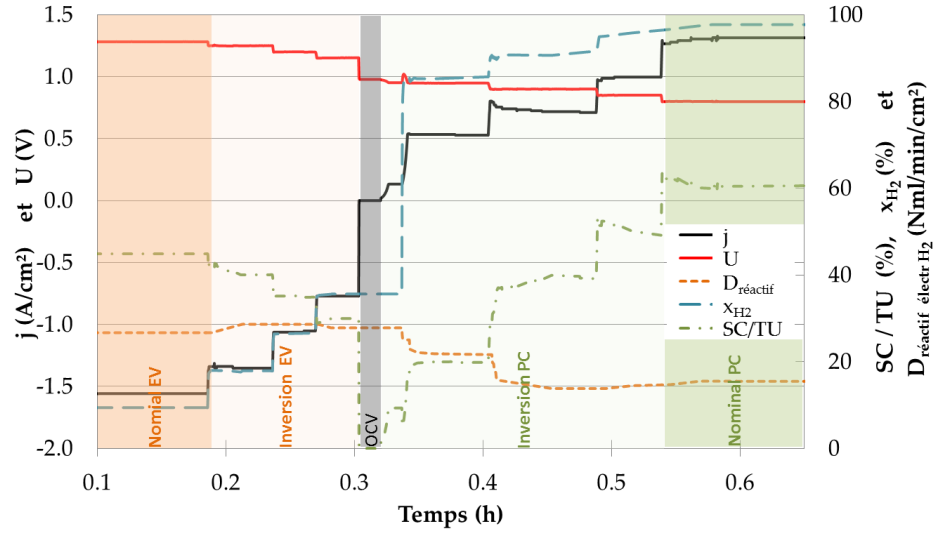


FIGURE 2.7 – Déroulement d'une étape d'inversion du mode EV vers le mode PC pour l'essai réalisé à 973 K.

côté anodique et une composition cathodique  $H_2/H_2O$  fixée à 10/90. Les données numériques relatives à ces courbes sont précisées dans le tableau B.1 de l'annexe B.2.

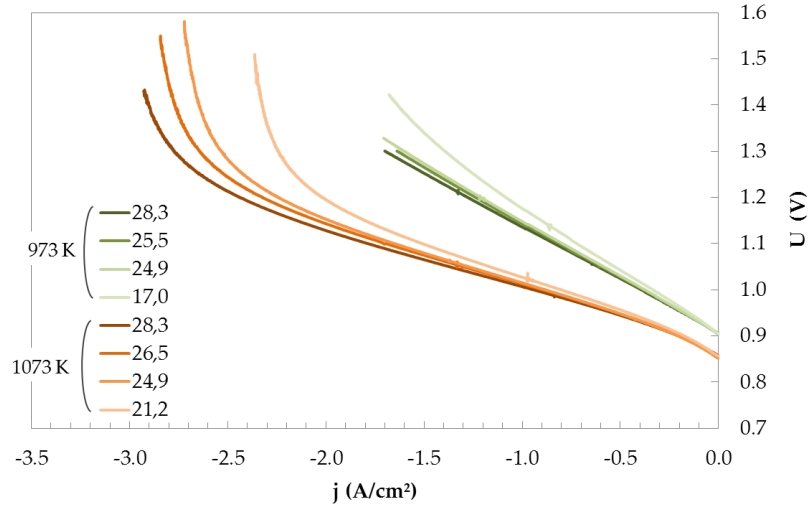


FIGURE 2.8 – Courbes de polarisation en mode électrolyseur selon différents débits et températures pour un balayage anodique sous  $O_2$ . La composition cathodique  $H_2/H_2O$  est fixée à 10/90, le débit cathodique est reporté en  $Nml/min/cm^2$  et le débit anodique est identique au débit cathodique.

Ces courbes sont obtenues en tout début d'essai, c'est-à-dire avec une cellule neuve. Il est observé que plus le débit cathodique est important, plus la densité de courant à tension identique est importante. L'effet du débit est notable principalement aux fortes densités de courant : pour une intensité donnée, plus le débit est important, moins les surtensions de concentration, prépondérantes à forte densité de courant, sont importantes. L'effet de la température est observé sur la valeur de l'OCV, conformément à la théorie (voir annexe A pour les valeurs de tension de référence). Pour un même débit et pour une même tension opératoire, la densité de courant relevée à 973 K est inférieure à celle relevée à 1073 K : les phénomènes mis en jeu sont thermiquement activés. Ainsi, augmenter la température permet

d'augmenter la densité de courant et donc le taux de conversion SC, toutes choses restant égales par ailleurs.

Les courbes tracées ici sont obtenues avec un balayage sous  $O_2$ . L'effet d'un changement de la composition anodique peut être assimilé à un décalage de tension quasiment constant sur l'ensemble du domaine d'évolution linéaire et égal à la différence d'OCV mesuré avec un balayage sous air par exemple, comme l'indiquent les allures des courbes de la figure 2.9. On remarque que dans le cas d'un balayage sous  $O_2$ , la puissance électrique est supérieure à celle consommée avec un balayage sous air pour produire la même quantité d'hydrogène.

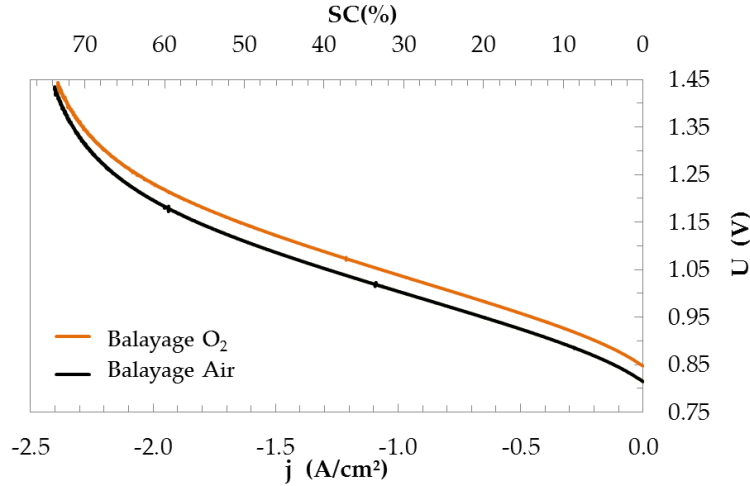


FIGURE 2.9 – Influence de la composition côté anodique mesurée à 1073 K,  $\dot{n}_{cath} = \dot{n}_{an} = 25,2 \text{ Nml/min/cm}^2$ .

Des courbes de polarisation en mode pile à combustible pour différents débits anodiques et différentes compositions cathodiques sont également tracées, voir figure 2.10. Elles serviront à établir le modèle de comportement de  $R_{eq}$  selon le débit alimentant l'électrode à  $H_2$  pour différentes conditions opératoires pour le mode de fonctionnement PC. Les données numériques relatives à ces courbes et les débits cathodiques sont précisés dans le tableau B.2 de l'annexe B.2.

Dans ce cas également, et avec les mêmes conséquences que précédemment, l'influence du débit anodique est observée. Plus il est important, plus le domaine de densités de courant est large. L'influence de la composition cathodique est également visible. Pour un même débit anodique, la densité de courant observée avec de l'air est moindre de que celle relevée avec  $O_2$  pur, à débit, température et tension opératoire constants. La nature du gaz cathodique influence non seulement la valeur de l'OCV comme dans le cas de l'électrolyse, mais aussi l'allure de la courbe de polarisation à travers le taux d'utilisation de l'oxygène puisque ce dernier est également un réactif lors du fonctionnement en mode pile à combustible.

#### 2.4.2 Mesures de performances en durabilité

Les essais de longue durée avec les conditions rassemblées dans les tableaux 2.4 et 2.5 sont réalisés dans le but de fournir des données d'évolution des performances électrochimiques pour l'analyse économique d'un système intégrant un électrolyseur ou une pile à combustible.

Les courbes de polarisation initiales décrivant le point de fonctionnement choisi sont représentées en figure 2.11. Elles ont été mesurées en mode électrolyse pour chacun des essais de telle sorte que le taux de conversion soit égal à la valeur choisie à la tension thermoneutre. Le débit cathodique est reporté en  $\text{Nml/min/cm}^2$  et est égal au débit d'oxygène à l'anode.

## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

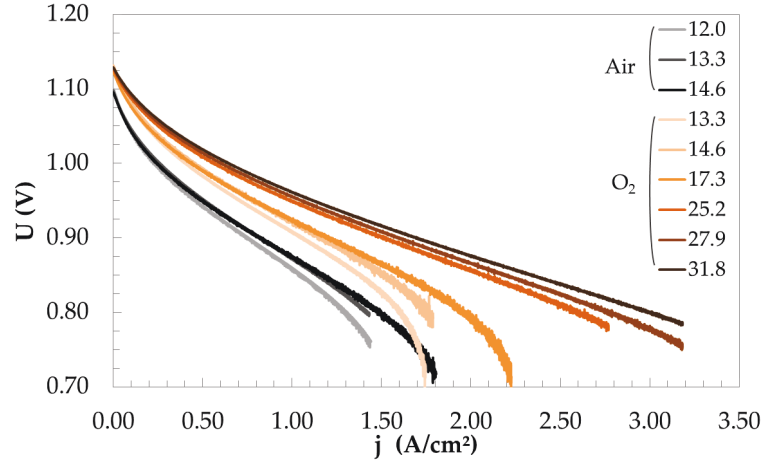


FIGURE 2.10 – Courbes de polarisation en mode pile à combustible à 1073 K selon différents débits anodiques et compositions cathodiques. La composition anodique est telle que  $H_2/H_2O$  vaut 97/3 et le débit anodique, égal au débit cathodique pour les mesures sous  $O_2$ , est indiqué en Nml/min/cm<sup>2</sup>.

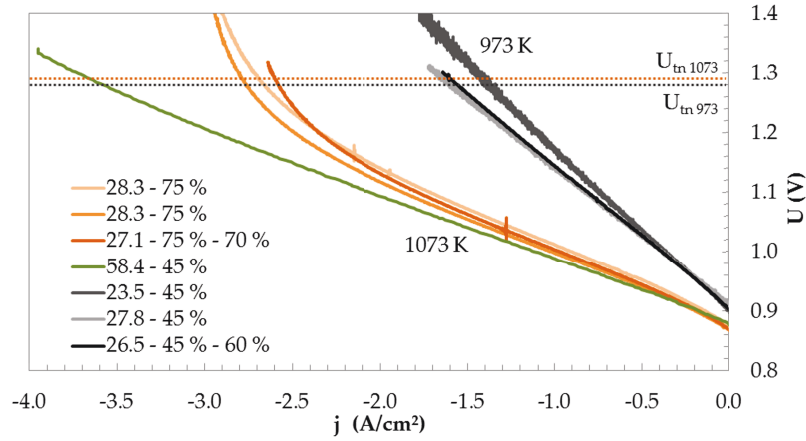


FIGURE 2.11 – Courbes de polarisation en mode EV au début des différents essais de durabilité. Le débit cathodique est indiqué en Nml/min/cm<sup>2</sup>, suivi de la valeur de SC puis de TU pour les essais alternants entre les deux modes.

Les courbes obtenues montrent que pour SC = 75 % à 1073 K et à  $U_{tn}$ , l'évolution entre  $U_{op}$  et  $j$  n'est plus linéaire et le domaine de limitation par le transfert de masse est atteint, les surtensions de concentration sont élevées (courant limite). Pour le cas où SC = 45 %, à 1073 K, la densité de courant mesurée à  $U_{tn}$  est environ 30 % plus importante que celle mesurée pour SC = 75 %. Pour SC = 45 %, que ce soit à 1073 K ou à 973 K, la courbe est linéaire à la tension thermoneutre. Par ailleurs, on remarque que les courbes décrivant le même point de fonctionnement ( $U$  ; SC) sont peu dispersées, excepté pour les mesures réalisées à 973 K où le débit cathodique requis mesuré pour l'essai représenté en gris moyen est environ 9 % inférieur au débit moyen pour ce point de fonctionnement. À 1073 K, l'OCV pour cette cellule sous  $H_2$  est de 1,17 V et  $R_s$  vaut 0,08  $\Omega$  cm<sup>2</sup>, ces valeurs étant classiques pour cette cellule sur le banc Carmen. Les vérifications effectuées sur le banc n'expliquant pas à ce jour la différence de comportement observée, un défaut de cellule est envisagé. Les valeurs de densité de courant, de taux de conversion et de débit cathodique obtenues sur

les courbes de polarisation sont cohérentes, pour chacun des essais, avec le point initial de durabilité déterminé par le module d'automatisation.

Lors des essais de longue durée, on obtient les évolutions de densité de courant présentées en figure 2.12 pour les essais menés à 1073 K et en figure 2.13 pour les essais à 973 K. Les données mesurées sont reportées dans le tableau 2.6. De façon générale, sur ces courbes, les irrégularités dans l'allure de  $j(t)$  sont la conséquence du réajustement manuel de la température de consigne du four, la température de cellule s'étant éloignée de la température nominale de l'essai. Le graphique B.1 figurant en annexe B.4 illustre, par exemple, l'évolution de la température observée lors des essais en mode EV seul.

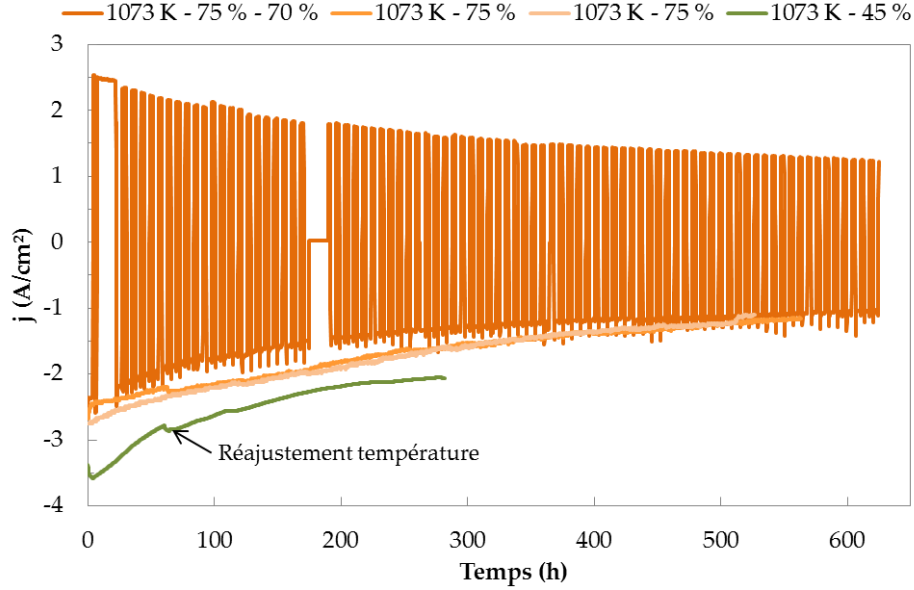


FIGURE 2.12 – Courbes  $j(t)$  lors des essais à 1073 K, en fonctionnement alterné (SC=75 % / TU=70 %) et en électrolyse seule (SC=75 % et 45%), sous  $O_2$  à l'électrode à oxygène.

Concernant les courbes relatives au mode EV seul, on remarque dans un premier temps que les deux courbes obtenues dans des conditions identiques, *i.e.* pour SC = 75 % en mode EV, à 1073 K, sont superposables, cela indiquant une bonne reproductibilité sur ces deux essais (voir figure 2.12). L'évolution de  $j$  en fonction du temps apparaît régulière. L'allure obtenue pour l'essai 1073 K - 45 % est semblable, quoique de variation plus marquée sur les 150 premières heures. Pour cet essai, le maintien de la température a nécessité des réajustements plus conséquents pour compenser l'effet Joule des fils à fort courant. Un effet thermique sur cette courbe ne peut être écarté. De ces différents essais, nous pouvons a priori conclure que la dégradation observée sur la durée testée et dans ces conditions opératoires précises n'est pas plus petite lorsque SC est plus faible, la forte valeur de  $j$  pouvant contribuer à ce résultat.

La courbe 1073 K - 75 % - 70 % est obtenue lors de l'essai où les deux types de fonctionnement sont alternés avec des cycles de 7 heures, dont 3h45 en mode EV et 2h30 en mode PC. Le taux de conversion de la vapeur en mode EV est SC = 75 % et le taux d'utilisation de l'hydrogène en mode PC est TU = 70 %. On note deux périodes de signal constant, la première en tout début d'essai où le cycle a duré plus longtemps pour des raisons de sécurité et la seconde vers 180 h où le signal n'a pas été correctement enregistré mais où le cycle s'est déroulé normalement. L'enveloppe basse du signal, traduisant le mode EV, montre des pics de densité de courant liés au protocole d'inversion différent de celui présenté en figure

## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

2.7 puisqu'il est adapté aux conditions opératoires de cet essai. Du fait d'une température opératoire supérieure, les performances de la cellule sont améliorées et les régulateurs de débits viennent limiter dans ce cas les possibilités dans le choix des différentes consignes pendant l'inversion. En revanche, il n'y a pas de pics sur le signal de tension et la valeur de SC est toujours inférieure à 75 % et celle de TU à 60 %. Il serait judicieux, pour un prochain essai de ce type, de tenir compte de cette limitation et d'adapter les gammes des régulateurs de débits. La courbe de  $j(t)$  en mode EV montre une allure différente de celles précédemment identifiées, marquée par une variation initiale plus conséquente qui semble rapidement s'atténuer pour rejoindre les deux autres courbes en mode EV seul après 500 heures de fonctionnement. L'allure de ces trois courbes laisse suggérer que l'alternance de modes permet d'atteindre un régime établi de dégradation plus rapidement que le mode EV seul, avec comme conséquence une pente de  $j(t)$  plus faible dans le régime établi, cela étant observé sur la durée de fonctionnement testée de 600 heures environ. Il n'y a pas de dégradation additionnelle catastrophique liée à l'alternance du mode de fonctionnement.

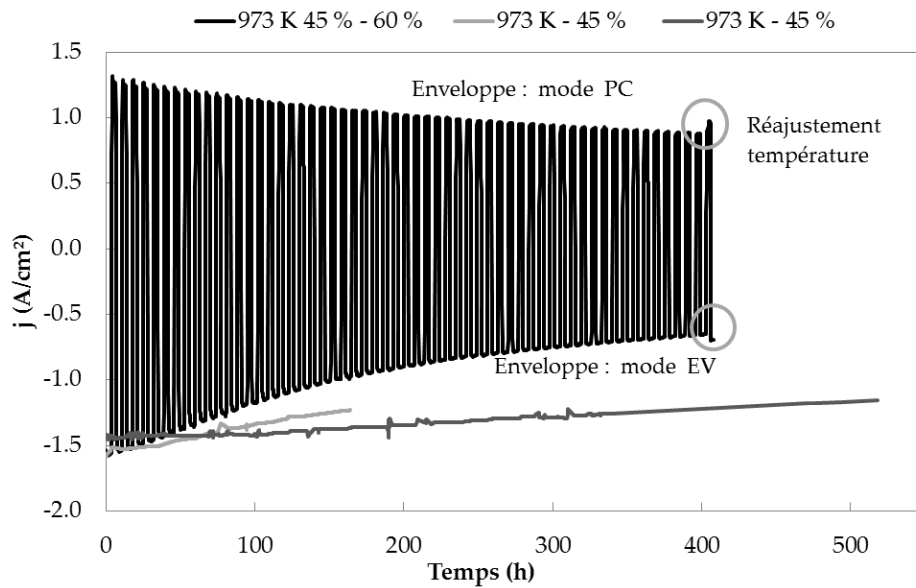


FIGURE 2.13 – Courbes  $j(t)$  lors des essais à 973 K, en fonctionnement alterné (SC = 45 % / TU = 60 %) et en électrolyse seule (SC = 45%), sous  $O_2$  à l'électrode à oxygène.

Concernant les essais réalisés à 973 K et représentés en figure 2.13, deux essais en mode EV seul (973 K - 45 %) et un essai alternant entre les deux modes (973 K - 45 % - 60 %) sont réalisés. Le taux de conversion de la vapeur en mode EV est SC = 45 % et le taux d'utilisation de l'hydrogène en mode PC est TU = 60 %. A contrario du cas 1073 K - 75 %, les deux courbes obtenues ici en mode EV seul ne sont pas superposables. La courbe en gris clair suit davantage l'enveloppe de la courbe d'alternance. La cellule correspondante au signal gris foncé, précédemment identifiée comme initialement moins performante, part d'une densité de courant légèrement plus faible et sa variation de performance est moins marquée en début de vieillissement. De même qu'à 1073 K, la courbe obtenue avec un fonctionnement alternant entre les deux modes montre une dégradation initiale rapide puis une zone où le régime de comportement semble établi et où l'évolution est plus lente et moins marquée. La température de cellule a été réajustée en fin d'essai de 974 à 978 K pour effectuer des mesures finales à la même température qu'initialement.

| T                                      | K                       | 1073  |       |         |       | 973   |       |         |
|--|-------------------------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
| Mode                                   |                         | EV    | EV    | EV & PC | EV    | EV    | EV    | EV & PC |
| SC                                     | %                       | 75    | 75    | 75      | 45    | 45    | 45    | 45      |
| Conditions initiales                   |                         |       |       |         |       |       |       |         |
| T                                      | K                       | 1073  | 1076  | 1072    | 1071  | 974   | 974   | 978     |
| $j_{EV}$                               | A cm <sup>-2</sup>      | -2,62 | -2,74 | -2,35   | -3,52 | -1,42 | -1,54 | -1,56   |
| $\dot{n}_{cath}$                       | Nml/min/cm <sup>2</sup> | 27,8  | 28,3  | 24,0    | 58,4  | 24,8  | 26,5  | 26,8    |
| R <sub>eq</sub>                        | Ω cm <sup>2</sup>       | 0,16  | 0,15  | 0,18    | 0,12  | 0,26  | 0,24  | 0,23    |
| $j_{PC}$                               | A cm <sup>-2</sup>      | -     | -     | 2,53    | -     | -     | -     | 1,31    |
| $\dot{n}_{an}$                         | Nml/min/cm <sup>2</sup> | -     | -     | 26,0    | -     | -     | -     | 15,5    |
| R <sub>eq</sub>                        | Ω cm <sup>2</sup>       | -     | -     | 0,13    | -     | -     | -     | 0,27    |
| Variations                             |                         |       |       |         |       |       |       |         |
| Durée                                  | h                       | 566   | 526   | 624     | 282   | 520   | 164   | 407     |
| Δ <i>j</i> <sub>EV</sub>               | A cm <sup>-2</sup>      | 1,45  | 1,54  | 1,31    | 1,46  | 0,27  | 0,31  | 0,84    |
| (Δ <i>j</i> / <i>j</i> ) <sub>EV</sub> | %/h                     | 0,10  | 0,11  | 0,09    | 0,15  | 0,04  | 0,12  | 0,13    |
| Δ $\dot{n}_{cath}$                     | Nml/min/cm <sup>2</sup> | 15,4  | 15,9  | 13,3    | 23,4  | 4,9   | 5,4   | 14,9    |
| ΔR <sub>eq</sub>                       | Ω cm <sup>2</sup>       | 0,20  | 0,19  | 0,22    | 0,08  | 0,06  | 0,06  | 0,10    |
| Δ <i>j</i> <sub>PC</sub>               | A cm <sup>-2</sup>      | -     | -     | 1,32    | -     | -     | -     | 0,35    |
| (Δ <i>j</i> / <i>j</i> ) <sub>PC</sub> | %/h                     | -     | -     | 0,08    | -     | -     | -     | 0,07    |
| Δ $\dot{n}_{an}$                       | Nml/min/cm <sup>2</sup> | -     | -     | 13,6    | -     | -     | -     | 15,5    |
| ΔR <sub>eq</sub>                       | Ω cm <sup>2</sup>       | -     | -     | 0,15    | -     | -     | -     | 0,10    |

TABLEAU 2.6 – Conditions initiales et variations relevées lors des essais de durabilité.

Les valeurs relevées en début d'essai et les variations observées sur la durée de l'essai sont reportées dans le tableau 2.6. Avec le temps de fonctionnement, la densité de courant diminue en valeur absolue, et comme les taux SC ou TU sont maintenus constants, cette diminution est associée à une diminution du débit d'alimentation de l'électrode à  $H_2$ , le ratio  $H_2/H_2O$  étant conservé, hors étapes d'inversion.

À partir des valeurs initialement relevées, les incertitudes absolues sur la composition du mélange réactif, sur la valeur de la densité de courant, sur le taux de conversion SC ou d'utilisation TU selon le mode de fonctionnement, et finalement sur la valeur de  $R_{eq}$  sont calculées selon la méthode indiquée en annexe B.3 et reportées dans le tableau 2.7. On note que l'incertitude due aux appareils de mesure et aux régulateurs est peu importante sur les grandeurs résultantes utilisées.

| Mode | T    | SC/TU | $\sigma_{x_{H_2}}$ | $\sigma_j$          | $\sigma_{SC}/\sigma_{TU}$ | $\sigma_{R_{eq}}$   |
|------|------|-------|--------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
|      | K    | %     | pts                | $A\ cm^{-2}$        | pts                       | $\Omega\ cm^2$      |
| EV   | 1073 | 75    | 0,64               | $5,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,404                     | $1,3 \cdot 10^{-3}$ |
| EV   | 1073 | 45    | 0,64               | $7,0 \cdot 10^{-3}$ | 0,242                     | $9,2 \cdot 10^{-4}$ |
| EV   | 973  | 45    | 0,64               | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | 0,242                     | $2,2 \cdot 10^{-3}$ |
| PC   | 1073 | 70    | 0,021              | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | 0,387                     | $2,7 \cdot 10^{-3}$ |
| PC   | 973  | 60    | 0,021              | $2,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,332                     | $5,0 \cdot 10^{-3}$ |

TABLEAU 2.7 – Incertitudes moyennes dues aux appareils de mesure sur les performances initiales des essais de durabilité.

## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

Les mesures par SIE effectuées pour un des essais menés à 1073 K, SC = 75 % en mode électrolyse donnent, entre autres, les diagrammes de la figure 2.14, représentatifs de l'ensemble des essais pour les variations d'allures observées. Les valeurs des résistances correspondantes sont reportées dans le tableau 2.8.

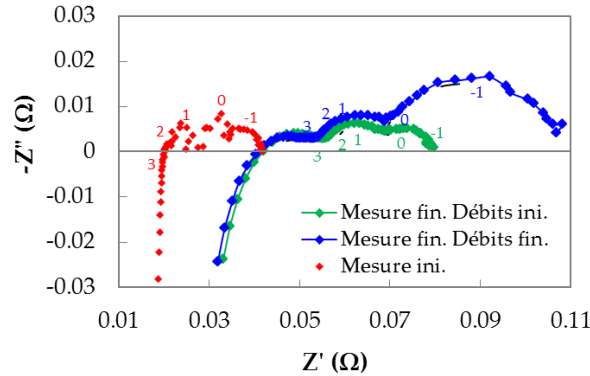


FIGURE 2.14 – Diagrammes SIE à 1,1 V pour un des essais menés à 1073 K, SC = 75 % en mode EV seul, durée de l'essai considéré : 526 h.

|       |                       | Mesure initiale | Mesure finale, débit initial | Mesure finale, débit final |
|-------|-----------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------|
| $R_S$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | 0,06            | 0,13                         | 0,13                       |
| $R_P$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | 0,07            | 0,12                         | 0,21                       |
| $R_T$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | 0,13            | 0,25                         | 0,34                       |

TABLEAU 2.8 – Valeurs relevées sur les diagrammes de la figure 2.14.

Ce diagramme indique une forte variation de  $R_S$  entre la mesure initiale et les deux mesures finales, dans ce cas valant  $0,07 \Omega \text{ cm}^2$ , soit environ  $0,208 \text{ \%}/\text{h}$ .  $R_S$  et  $R_P$  ne varient pas de façon homothétique. Cela permet de souligner qualitativement une dégradation dont les causes potentielles peuvent être identifiées du fait du domaine de fréquences mis en jeu, ici les hautes fréquences, entre  $10^3$  et  $10^4$  Hz. Ces fréquences sont généralement associées à des phénomènes comme une augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte par changement de phase cristalline, la formation de phases résistives dues par exemple à la réoxydation partielle du cermet ou de la couche collectrice en nickel. L'OCV mesuré en fin d'essai sous une atmosphère  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 10/90$  à l'électrode à  $\text{H}_2$  montre une légère dégradation pour les essais effectués à 1073 K, valant au plus 2,65 % et en moyenne 1,7 % alors que la variation d'OCV mesurée pour les tests à 973 K est inférieure à 1 %. Une légère réoxydation partielle ne peut être exclue. Au débit cathodique final, 55 % inférieur au débit initial du fait de la variation de  $j$  et de la conservation de SC, l'arc aux basses fréquences ( $< 1$  Hz) est nettement accentué. Ce phénomène indique un problème d'approvisionnement en gaz des zones réactives. Cette contribution retrouve une taille proche de sa taille initiale sur le diagramme final mesuré avec le débit initial. Ceci montre que l'augmentation de cette contribution est principalement liée à la quantité de gaz entrant et non à une dégradation de la cellule en cours de fonctionnement.

Concernant les performances en mode pile à combustible PC, on a relevé, comme indiqué en début de section 2.4.2 par mesure de courbes de polarisation, le débit et la densité de courant pour avoir  $\text{TU} = 70 \text{ \%}$  à  $U = 0,80 \text{ V}$  à 1073 K avant et après la durabilité en mode électrolyse. Ces données sont comparées aux performances obtenues en mode pile à

combustible pour l'essai alternant entre les deux modes mené à 1073 K et sont reportées dans le tableau 2.9. Les courbes associées sont données en figure 2.15. Les débits anodiques et cathodiques sont égaux et les débits utilisés pour tracer les courbes finales sont ceux obtenus en fin de durabilité, correspondant aux données du tableau 2.9.

| Mode                   |                | EV    | EV    | EV & PC |
|------------------------|----------------|-------|-------|---------|
| $j_{PC}$               | $A\ cm^{-2}$   | 3,15  | 2,93  | 2,87    |
| $\dot{n}_{an}$         | $Nml/min/cm^2$ | 31,8  | 29,7  | 29,2    |
| Durée                  | h              | 566   | 526   | 624     |
| $\Delta j_{PC}$        | $A\ cm^{-2}$   | -1,62 | -1,93 | -1,7    |
| $\Delta j_{PC}/j_{PC}$ | %/h            | 0,09  | 0,13  | 0,09    |
| $\Delta \dot{n}_{an}$  | $Nml/min/cm^2$ | -15,9 | -19,6 | -16,7   |

TABLEAU 2.9 – Conditions initiales et variations relevées en mode pile à combustible sur les courbes de polarisation pour les essais menés à 1073 K, SC = 75 %, TU = 70 %.

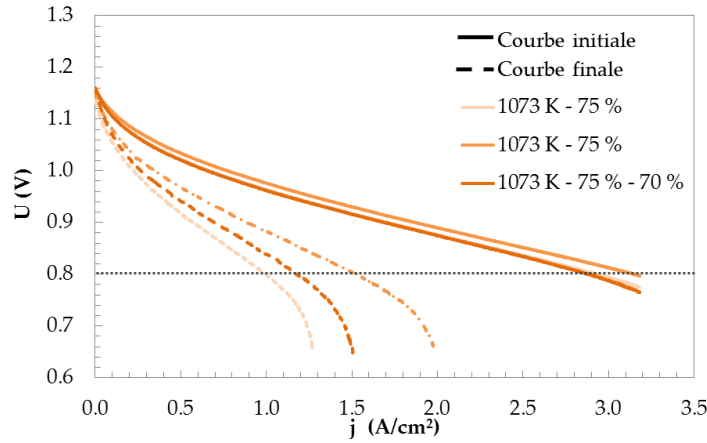


FIGURE 2.15 – Courbes de polarisation avant et après l'essai de durabilité pour  $T = 1073\ K$ ,  $SC = 75\ \%$  avec  $TU = 70\ \%$  en mode PC. La composition anodique est fixée à  $H_2/H_2O=97/3$ , le gaz cathodique est de l'oxygène pur.

Ces résultats amènent à la conclusion que les performances du point de fonctionnement PC se dégradent a priori de la même façon quel que soit le mode de fonctionnement de la cellule. Par contre, ces mesures étant réalisées ponctuellement, elles ne permettent pas de conclure quant à l'allure de cette dégradation en fonction du temps opératoire.

## 2.5 Modélisation phénoménologique de la réponse électrochimique de la cellule

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'à une température donnée, les quatre paramètres  $U_{op}$ ,  $j$ , SC ou TU et le débit de l'électrode à  $H_2$  sont liés et caractérisent le fonctionnement d'une cellule électrochimique. Il a également été montré que deux relations entre ces paramètres existent : la loi de Faraday, voir les équations 1.11 pour le mode électrolyseur et 1.13 pour le mode pile à combustible et la définition de  $R_{eq}$  (eq. 1.10).  $R_{eq}$  traduit la cinétique de la réaction électrochimique et est reliée aux surtensions par définition.  $\eta_{ohm}$  et  $\eta_{conc}$  s'expriment avec les formulations générales 2.3 et 2.4 (Noren et Hoffman, 2005) où  $R_{ohm}$  contient tous les



## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

termes de résistance ohmique de la cellule et du collectage du courant et  $j_{lim}$  est le courant limite dans les électrodes. Il est fonction de la concentration des espèces réactives dans la zone de triple contact où la réaction est possible. Sa valeur est donc liée au débit imposé en entrée, à la diffusion des espèces dans le milieu poreux de l'électrode et est, par conséquent, fonction de la microstructure de la cellule, de la température et de la pression opératoire.

$$\eta_{ohm} = R_{ohm}j \quad (2.3)$$

$$\eta_{conc} = \gamma \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \quad (2.4)$$

Quant à l'expression de  $\eta_{act}$ , elle est déterminée à partir de la loi de Butler-Volmer. Pour les fortes surtensions, on obtient la loi dite de Tafel, et pour les faibles surtensions, les surtensions d'activation s'expriment selon une approximation linéaire, voir eq. 2.5 (Noren et Hoffman, 2005) :

$$\eta_{act} = \beta \ln \left( \frac{j}{j_0} \right) \quad (\text{Tafel}) \quad \eta_{act} = \varphi \frac{j}{j_0} \quad (\text{Linéaire}) \quad (2.5)$$

La densité de courant  $j_0$  est caractéristique de chaque électrode et correspond à la densité de courant d'échange dans l'électrode à l'équilibre. Elle prend en compte l'activation de la réaction à l'électrode et est fonction de la pression et de la température.

De ces considérations, on comprendra aisément que les surtensions, donc la densité de courant  $j$ , et  $R_{eq}$  sont extrêmement liées aux conditions opératoires lors de la mesure ( $U_{op}$ , débit, composition, pression et température) mais sont également complètement dépendantes de la cellule et de sa microstructure.

### 2.5.1 Fonctionnement en mode électrolyseur

À partir des différentes courbes de polarisation obtenues lors des mesures initiales au fil des différents essais et représentées en figure 2.8, la densité de courant associée à la tension thermoneutre est relevée, en mode électrolyse. Les valeurs de SC et de  $R_{eq}$  sont calculées et permettent de déduire les lois générales 2.6, où les tensions sont exprimées en V et  $\dot{n}_{cath}$  en Nml/min/cm<sup>2</sup>. La figure 2.16 illustre les variations de  $R_{eq}$  puis SC et  $j$  selon différentes valeurs de  $\dot{n}_{cath}$ . Les points expérimentaux ayant permis l'obtention de ces courbes sont positionnés sur la figure de gauche.

$$\left. \begin{aligned} R_{eq} &= \frac{24561,8 (U_{tn} - U_{Nernst})}{2\mathcal{F}x_{H_2O,e}} \left( 1 + \frac{45,150}{\dot{n}_{cath}} \right) && \text{à } 1073 \text{ K, O}_2 \text{ côté O}_2 \\ R_{eq} &= \frac{68522,9 (U_{tn} - U_{Nernst})}{2\mathcal{F}x_{H_2O,e}} \left( 1 + \frac{15,739}{\dot{n}_{cath}} \right) && \text{à } 973 \text{ K, O}_2 \text{ côté O}_2 \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

Du fait de la dépendance des surtensions à la microstructure et aux matériaux de la cellule, ces lois ne sont valables que pour la cellule commerciale optimisée étudiée. On remarque dans cette approche que la valeur de  $R_{eq}$  varie fortement pour les faibles valeurs de débit et qu'elle diminue pour tendre vers une valeur quasiment constante. Lorsque le débit cathodique est petit, pour une tension opératoire fixe, la valeur absolue de la densité de courant est faible ce qui correspond à un fort taux de conversion de la vapeur d'eau. Si le débit cathodique augmente, alors la valeur absolue de la densité de courant à la tension thermoneutre augmente également et le taux de conversion décroît. On observe donc une opposition de

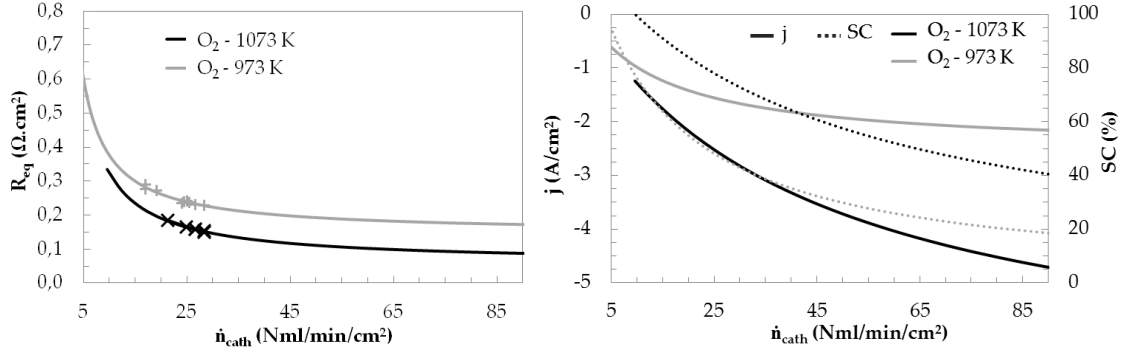


FIGURE 2.16 – Loix expérimentales d'évolution de  $R_{eq}$ ,  $j$  et  $SC$  à  $U_{tn}$  selon le débit cathodique, pour une composition cathodique fixée à  $H_2/H_2O=10/90$ .

variation entre les deux paramètres  $j$  et  $SC$  selon  $\dot{n}_{cath}$ . Ce type de pilotage à tension et taux de conversion constants permet de dissocier l'impact de la valeur de  $j$  de celui de la valeur de  $SC$  sur la dégradation des performances en essai de durabilité pour une tension constante. Pour un débit cathodique donné, on remarque que  $R_{eq}$  et la température varient dans des sens opposés. Le décalage sur  $R_{eq}$  induit par la variation de la température semble quasiment constant pour des débits supérieurs à  $35 Nml/min/cm^2$ . À  $35 Nml/min/cm^2$ , l'augmentation de  $R_{eq}$  est de 58 % pour le passage d'un fonctionnement de 1073 K à 973 K,  $SC$  variant alors de 70 % à 35 %.

### 2.5.2 Fonctionnement en mode pile à combustible

De la même façon que pour le fonctionnement électrolyseur, les lois 2.7 sont obtenues. Elles décrivent l'évolution de  $R_{eq}$  en fonction du débit anodique avec de l'air ou de l'oxygène pur à la cathode, une température de 973 ou 1073 K et une tension opératoire valant 0,80 V ou 0,90 V. Les tensions sont exprimées en V et  $\dot{n}_{an}$  est en  $Nml/min/cm^2$ .

$$\left. \begin{aligned} R_{eq} &= \frac{98780,0 (U_{Nernst} - U_{op})}{2\mathcal{F}x_{H_2,e}} \left( 1 + \frac{10,55}{\dot{n}_{an}} \right) && \text{à } 973 \text{ K, } 0,8 \text{ V, air côté } O_2 \\ R_{eq} &= \frac{40778,5 (U_{Nernst} - U_{op})}{2\mathcal{F}x_{H_2,e}} \left( 1 + \frac{29,33}{\dot{n}_{an}} \right) && \text{à } 1073 \text{ K, } 0,8 \text{ V, air côté } O_2 \\ R_{eq} &= \frac{89539,0 (U_{Nernst} - U_{op})}{2\mathcal{F}x_{H_2,e}} \left( 1 + \frac{21,50}{\dot{n}_{an}} \right) && \text{à } 1073 \text{ K, } 0,9 \text{ V, air côté } O_2 \\ R_{eq} &= \frac{21913,6 (U_{Nernst} - U_{op})}{2\mathcal{F}x_{H_2,e}} \left( 1 + \frac{55,13}{\dot{n}_{an}} \right) && \text{à } 1073 \text{ K, } 0,8 \text{ V, } O_2 \text{ côté } O_2 \\ R_{eq} &= \frac{65836,6 (U_{Nernst} - U_{op})}{2\mathcal{F}x_{H_2,e}} \left( 1 + \frac{20,06}{\dot{n}_{an}} \right) && \text{à } 1073 \text{ K, } 0,9 \text{ V, } O_2 \text{ côté } O_2 \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

Les tendances de variation de  $R_{eq}$ ,  $j$  et  $TU$ , illustrées en figure 2.17, sont les mêmes que pour le fonctionnement électrolyseur. Concernant l'influence de la tension opératoire, pour un même débit anodique, la résistance  $R_{eq}$  est plus forte à 0,9 V qu'à 0,8 V, et la densité de courant, donc la valeur de  $TU$  associée, est plus importante pour une tension basse. Avoir de l'oxygène pur à la cathode, au lieu d'utiliser de l'air, permet également de réduire la valeur de  $R_{eq}$  et d'augmenter les valeurs de  $j$  et de  $TU$  associées pour un même débit anodique. Réduire la température opératoire de 100 K engendre une augmentation de  $R_{eq}$ , estimée par exemple à 108 %, pour un débit anodique de  $45 Nml/min/cm^2$ .

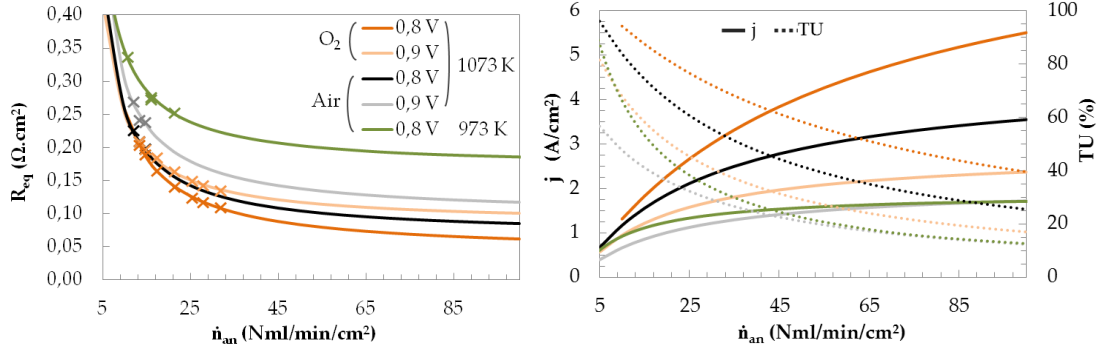


FIGURE 2.17 – Lois expérimentales d'évolution de  $R_{eq}$ ,  $j$  et  $TU$  à  $U_{op} = 0,80$  V et  $0,90$  V selon le débit anodique, la composition cathodique et la température, pour une composition anodique fixée à  $H_2/H_2O=97/3$ .

## 2.6 Proposition d'extrapolation des performances en durabilité

Les essais réalisés en mode EV et en mode alterné montrent qu'en début d'essai, la performance de production est forte, sa dégradation dans le temps l'étant également. Suite à cette période de mise en place ou d'établissement, les valeurs de production sont certes plus faibles, mais leur vitesse de dégradation aussi.

Dans l'objectif de fournir les bons couples de production initiale et vitesse de dégradation de la production pour le calcul d'évaluation économique du procédé, nous nous intéressons dans cette section à la variation des performances de la cellule électrochimique une fois le régime établi atteint. Considérant les allures des courbes  $j(t)$  précédemment obtenues, il apparaît que selon le type d'essai (mode unique vs. alternance), l'évolution de  $j$  et celle de son enveloppe pour les cas d'alternance suivent des allures différentes, décrites par l'équation 2.8 pour le mode EV uniquement, et, lors de l'alternance, par l'équation 2.9 pour le mode EV et par l'équation 2.10 pour le mode PC. Ces expressions sont obtenues par interpolation des signaux originaux et sont choisies afin de telle sorte que le coefficient de détermination  $R^2$  soit minimal. Étant donné le caractère original des essais réalisés, il n'est pas possible de comparer ces allures avec des courbes d'évolution de performance de cellules électrochimiques qui seraient issues de la littérature pour un fonctionnement comparable.

$$j(t) = \frac{1}{\alpha t + \beta} \quad \text{Mode EV uniquement} \quad (2.8)$$

$$j(t) = \alpha t^{-\beta} \quad \text{Mode EV de EV \& PC} \quad (2.9)$$

$$j(t) = \exp(\alpha e^{-\beta t} - 1) \quad \text{Mode PC de EV \& PC} \quad (2.10)$$

Une étape d'étude et de traitement des données relatives aux évolutions temporelles de  $j$  permet d'identifier les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  décrivant  $j$  en  $A\ cm^{-2}$ , en fonction du temps exprimé en kh (voir tableau 2.10). Le coefficient de détermination  $R^2$  qualifiant la qualité de l'interpolation par régression de  $j(t)$  est également reporté. Les formules d'extrapolation déterminées traduisent la non-linéarité de la dégradation des performances en fonction du temps, comme cela est généralement observé pour les réacteurs catalytiques.

Les fonctions extrapolées sont graphiquement représentées en figure 2.18. Pour déterminer le début du régime dit établi, l'accélération de la dégradation, dérivée seconde de  $j(t)$ , est calculée et le début du régime établi est fixé lorsque cette accélération devient inférieure à

| 1073 K         |   |        |        |                    |                |
|----------------|---|--------|--------|--------------------|----------------|
| Mode           |   | EV     | EV     | <b>EV &amp; PC</b> | EV & <b>PC</b> |
| SC/TU          | % | 75     | 75     | 75                 | 70             |
| $\alpha$       |   | -0,842 | -0,937 | -0,934             | 1,845          |
| $\beta$        |   | -0,387 | -0,356 | 0,267              | 0,727          |
| eq.            |   | 2.8    | 2.8    | 2.9                | 2.10           |
| R <sup>2</sup> |   | 0,994  | 0,991  | 0,984              | 0,982          |

| 973 K          |   |        |        |                    |                |
|----------------|---|--------|--------|--------------------|----------------|
| Mode           |   | EV     | EV     | <b>EV &amp; PC</b> | EV & <b>PC</b> |
| SC/TU          | % | 45     | 45     | 45                 | 60             |
| $\alpha$       |   | -0,376 | -1,124 | -0,449             | 1,224          |
| $\beta$        |   | -0,670 | -0,633 | 0,425              | 0,902          |
| eq.            |   | 2.8    | 2.8    | 2.9                | 2.10           |
| R <sup>2</sup> |   | 0,962  | 0,988  | 0,996              | 0,982          |

TABLEAU 2.10 – Coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  pour les extrapolations 2.8, 2.9 et 2.10 et valeurs du coefficient de détermination R<sup>2</sup>. Pour les essais alternant entre les modes EV et PC, les données sont relatives au mode indiqué en gras.

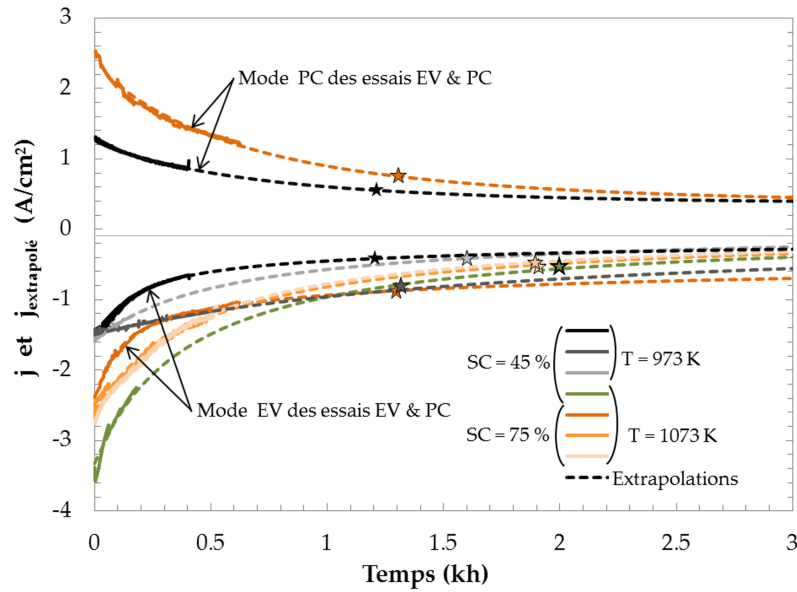


FIGURE 2.18 – Courbes  $j(t)$  extrapolées avec les expressions 2.8, 2.9 et 2.10 et les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ .

0,20. Une fois ce temps  $t_0$  identifié, marqué par une étoile sur les courbes de la figure 2.18, les valeurs de  $j(t_0)$  et  $j(t_0 + 8,8)$ , correspondant à la densité de courant obtenue après 1 année (environ 8800 h) de fonctionnement sont déterminées. Elles sont utilisées pour calculer la dégradation moyenne sur cette période, exprimée par  $\Delta j/j$ . Pour les essais alternant entre les modes EV et PC, la valeur de  $t_0$  est déterminée dans le mode EV. L'ensemble des valeurs est présenté dans le tableau 2.11.

Une fois dans le régime établi, la dégradation de la densité de courant à 1073 K et à fort taux de conversion (75 %) est de 9,0 %/kh, ce qui est identique à la dégradation observée pour SC valant 45 %, toutes choses étant égales par ailleurs. Comme nous l'avons déjà évo-

## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

| 1073 K          |                    |       |        |                    |                    |       |
|-----------------|--------------------|-------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Mode            |                    | EV    | EV     | <b>EV &amp; PC</b> | <b>EV &amp; PC</b> | EV    |
| SC/TU           | %                  | 75    | 75     | 75                 | 70                 | 45    |
| $t_0$           | kh                 | 1,9   | 1,9    | 1,3                | 1,3                | 2,0   |
| $j(t_0)$        | A cm <sup>-2</sup> | -0,50 | -0,47  | -0,87              | 0,75               | -0,56 |
| $j(t_0 + 8, 8)$ | A cm <sup>-2</sup> | -0,11 | -0,096 | -0,50              | 0,37               | -0,12 |
| $\Delta j/j$    | %/kh               | 9,0   | 9,0    | 4,8                | -5,8               | 8,9   |

| 973 K           |                    |       |        |                    |                    |  |
|-----------------|--------------------|-------|--------|--------------------|--------------------|--|
| Mode            |                    | EV    | EV     | <b>EV &amp; PC</b> | <b>EV &amp; PC</b> |  |
| SC/TU           | %                  | 45    | 45     | 45                 | 60                 |  |
| $t_0$           | kh                 | 1,3   | 1,6    | 1,2                | 1,2                |  |
| $j(t_0)$        | A cm <sup>-2</sup> | -0,86 | -0,41  | -0,41              | 0,56               |  |
| $j(t_0 + 8, 8)$ | A cm <sup>-2</sup> | -0,22 | -0,081 | -0,17              | 0,37               |  |
| $\Delta j/j$    | %/kh               | 8,4   | 9,1    | 6,7                | -3,8               |  |

TABLEAU 2.11 – Régime établi et dégradation des performances électrochimiques pour la première année de fonctionnement dans le régime établi.

qué, la diminution du taux de conversion ne semble pas engendrer un gain significatif sur la vitesse de dégradation de la densité de courant. De plus, pour SC valant 75 %, l'alternance de fonctionnement n'influence pas négativement la vitesse de dégradation obtenue par extrapolation une fois le régime établi atteint : celle-ci apparaît plus faible dans le mode alterné. Toujours pour les essais où les modes EV et PC sont alternés, la vitesse de dégradation de la densité de courant mesurée en mode EV est de 1 point inférieure à la dégradation relevée en mode PC pour les mesures à 1073 K.

Pour les essais effectués à 973 K, il semble que la vitesse de dégradation observée dans le cas de l'alternance soit, là aussi, plus faible que pour les essais menés en mode EV seul, et ce, malgré la disparité de comportement entre les deux essais en mode EV. Pour cette température, la dégradation observée en mode EV est de 3 points supérieure à celle calculée en mode PC, tendance opposée à celle observée à 1073 K.

Par contre, pour tous les essais menés avec SC = 45 %, à 973 K ou à 1073 K, la dégradation observée en termes de densité de courant est entre 8,4 %/kh et 9,1 %/kh, avec une valeur moyenne à 8,8 %/kh. Cela permet de conclure que la température de fonctionnement n'influence que très peu la dégradation relative de  $j$  déterminée par cette méthode de calcul.

Globalement, il semblerait que quel que soit le point de départ en termes de densité de courant, lié aux conditions choisies pour SC et la température opératoire, les performances évoluent dans le temps vers un intervalle de densité de courant compris entre  $-0,9$  et  $-0,4$  A cm<sup>-2</sup> en début du régime établi, les dégradations observées une fois dans cet intervalle étant toutes relativement équivalentes quelle que soit la valeur retenue pour SC. De ce fait, il devient intéressant pour la conduite de procédé qui intègre un électrolyseur de travailler avec un fort taux de conversion puisque celui-ci ne semble pas directement relié à la perte de durée de vie dans la gamme de SC étudiée. De plus, travailler à fort SC présente un avantage à l'échelle système puisque la quantité de vapeur est mieux gérée, hors considération d'une boucle de recirculation.

## 2.7 Discussion des résultats expérimentaux et conclusion

L'objectif de ce chapitre était de conclure à propos de trois problématiques concernant la réponse de la cellule d'une surface active connue lorsque le débit à l'électrode à  $H_2$  et les conditions opératoires varient, pour le fonctionnement en mode électrolyse et pile à combustible, la dégradation observée pour un fonctionnement en mode électrolyse seule et l'influence de l'alternance du mode de fonctionnement entre électrolyse et pile à combustible sur cette dégradation.

Pour répondre à ces questionnements, après une présentation du banc, des techniques de caractérisation à disposition et des protocoles expérimentaux mis en place, nous avons présenté les différents essais mis en œuvre. Grâce aux données obtenues par l'établissement des courbes de polarisation à chaque début d'essai, des lois de comportement de  $R_{eq}$  à tension opératoire fixée en fonction du débit alimentant l'électrode à  $H_2$ , pour chacun des modes EV et PC ont été proposées. Ces lois seront utilisées pour la simulation de l'électrolyseur et de la pile à combustible par la suite.

Les principales caractéristiques expérimentales pour les étapes de durabilité sont une température de 973 K ou 1073 K, un taux de conversion de la vapeur à la tension thermoneutre de 45 % ou 75 % et l'alternance de fonctionnement entre les modes EV et PC ou un fonctionnement en mode EV seul. La conduite des essais de durabilité a été menée de façon originale avec une tension et un taux de conversion ou d'utilisation imposés, au moyen d'un module de pilotage spécifiquement développé dans l'automate pour cette application. Nous avons vu que les performances initiales, décrites par de fortes valeurs de  $j$  variaient très rapidement pendant un régime dit d'établissement dont la durée est de l'ordre de quelques centaines d'heures. Une fois ce régime terminé, les valeurs de  $j$  sont plus petites et semblent davantage se maintenir dans le temps. Ce phénomène d'établissement est incompris à ce jour. On peut remarquer que le niveau de densité de courant initial a une influence, pour la stratégie de pilotage retenue, sur la vitesse de dégradation comme cela a été observé lors des deux essais en mode EV à 973 K. Qualitativement, l'analyse SIE montre que la forte dégradation de  $j$  est liée à une augmentation des résistances de contact et de polarisation et que la diminution du débit due au mode de pilotage choisi implique, à fort SC, des difficultés d'approvisionnement en gaz des zones réactives.

Les signaux de  $j(t)$  obtenus pour les différents essais ont été mathématiquement traités afin de proposer des lois d'extrapolation avec une formulation adaptée pour chaque type de signal. L'étude des lois extrapolées à des temps plus longs indique, à nouveau et avec toute la réserve liée à l'extrapolation, qu'une fois le régime d'établissement terminé, les performances sont dans un intervalle de densité de courant aux valeurs plus classiques et dont la dégradation est nettement ralentie. L'effet du taux de conversion de la vapeur sur la valeur de  $j$  et sa dégradation n'est pas significatif et l'influence de la température n'est pas sensiblement observée, toutes choses étant égales par ailleurs. Les dégradations de la densité de courant dans le régime qualifié d'établi en mode EV seul sont évaluées à environ 9 %/kh, l'influence de l'alternance des modes étant visible pour les deux conditions observées : SC = 75 % à 1073 K et SC = 45 % à 973 K.

Les modèles de  $R_{eq}$  établis pour les modes EV et PC sont utilisés tels quels dans les chapitres 3 et 4. Les différentes zones de fonctionnement identifiées seront considérées pour déterminer la durée de vie des empilements de cellules, cela conduisant à l'établissement de différents scénarios pour réaliser l'analyse économique d'un procédé Power-to-SNG, et d'un procédé réversible, tous deux incluant des empilements de cellules électrochimiques.

## 2. Expérimentations sur le fonctionnement réversible d'une cellule à oxydes solides

Finalement, comme illustration du compromis entre performance et durée de vie, correspondant technique du compromis économique entre investissement de l'installation industrielle et son coût d'exploitation, la représentation de la figure 2.19 est proposée. Elle expose la variation de  $\partial j / \partial t$  en fonction de  $j(t)$  déterminées à partir des formulations mathématiques. Les performances initiales sont décrites par une forte densité de courant, inversement proportionnelle à l'investissement pour un volume de production d'hydrogène fixe, et par une forte dégradation, la valeur absolue de ses deux paramètres diminuant avec l'augmentation du temps de fonctionnement. La zone idéale de fonctionnement correspond à une production d'hydrogène par unité de surface très forte, ce qui permet de minimiser la surface requise pour une production donnée et donc l'investissement du réacteur d'électrolyse, couplée à une dégradation des performances la plus faible possible, afin de maintenir la production le plus longtemps possible.

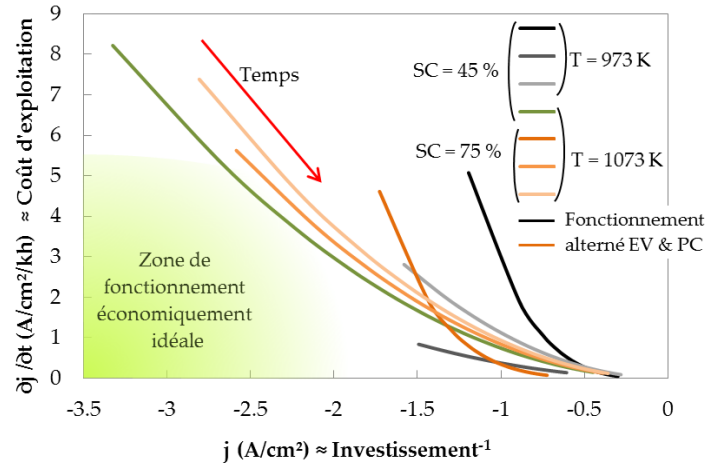


FIGURE 2.19 – Évolution de  $j$  et  $\partial j / \partial t$ , illustrant l'évolution entre investissement et coût d'exploitation d'une installation.

# 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

## 3.1 Objectifs du procédé et de la simulation

Le but de ce chapitre est de proposer un procédé efficient dont la principale ressource énergétique est électrique et qui permet de produire un gaz injectable sur le réseau de gaz naturel. Les spécifications concernant la composition, le PCS et l'indice de Wobbe  $W$  à respecter pour l'injection sur le réseau ont été indiquées dans le chapitre 1. La pression d'injection dépend du type de réseau. Le réseau de distribution est à 4 bar et le réseau de transport a une pression comprise entre 16 et 80 bar. Nous avons également vu à travers la revue bibliographique qu'un procédé Power-to-SNG requiert un électrolyseur, une unité de production de méthane et, du fait des fortes spécifications sur la qualité du gaz, une unité de purification.

Quant à la simulation de ce procédé, ses objectifs sont variés. Elle doit pouvoir nous renseigner sur les performances d'un procédé dit de référence et permettre une évaluation du coût énergétique de production de l'installation. On s'attachera à calculer l'efficacité énergétique et déterminer l'origine des pertes au sein du procédé ainsi qu'à dimensionner dans une première approche les grands composants du procédé. À partir de ce procédé de référence, une analyse de sensibilité en trois parties sera menée. Les deux premières parties concerneront l'influence de la variation des points de fonctionnement des unités d'électrolyse et de production de méthane. Dans la dernière partie, l'influence des différentes contraintes liées au périmètre du procédé sera qualifiée.

## 3.2 Outil de simulation ProSimPlus 3

Pour atteindre ces objectifs, nous disposons du logiciel de simulation de procédés ProSimPlus 3<sup>TM</sup>. Ce logiciel propose des bibliothèques de modèles thermodynamiques, les propriétés physico-chimiques d'une large palette de composants chimiques et des modélisations de modules élémentaires de génie des procédés. L'architecture globale du logiciel peut être représentée comme en figure 3.1. L'approche de ce logiciel est orientée module : les unités modélisées sont des opérations unitaires de génie des procédés. On dispose par exemple des modules d'échangeurs thermiques, de réacteurs équilibrés, de compresseurs... Les courants entrants et sortants des modules sont des flux de matière, des flux d'énergie et éventuellement des informations comme des paramètres de fonctionnement d'autres modules du procédé. Les courants de matière relient les modules entre eux et dans chacun de ceux-ci, les bilans de matière et d'énergie sont effectués. Dans le cas où un module n'existerait pas dans la bibliothèque proposée, l'utilisateur peut recourir à un *module utilisateur Windows Script*. Il s'agit d'un module initialement vide où l'utilisateur décrit en langage Visual Basic Script le



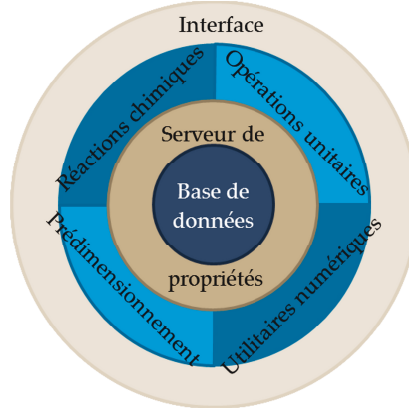


FIGURE 3.1 – Architecture globale de ProSimPlus 3™.

fonctionnement souhaité pour le module. Il lui appartient de vérifier l'intégrité des bilans de matière et d'énergie.

Un aspect fort de ProSimPlus 3™ concerne l'équilibre chimique et les réactions chimiques. Il est possible de calculer la composition à l'équilibre d'un mélange donné. Ce calcul, effectué par minimisation de l'énergie de Gibbs du système, nécessite comme pré-requis que toutes les espèces pouvant entrer dans la composition d'équilibre soient indiquées, ainsi que leur phase physique. Il est également possible de déterminer cette composition d'équilibre par calcul des constantes d'équilibre et dans ce cas, chaque réaction chimique doit être renseignée avec les informations suivantes : stœchiométrie, enthalpie de réaction, coefficients pour le calcul de la constante d'équilibre. Concernant les réactions chimiques, des vitesses de réactions catalytiques peuvent être décrites. Ces lois sont utilisées dans le module de réacteur tubulaire qui est décrit par sa longueur, le nombre et la section de ses tubes catalytiques. La forme générique de la loi cinétique  $r$  exprimé en  $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$  est de la forme suivante :

$$r = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \frac{\prod_{\text{Réactifs}} P_i^{\nu_i} - \frac{1}{K_{\text{eq}}} \prod_{\text{Produits}} P_j^{\nu_j}}{\left(1 + \sum_{\text{Constituants}} \frac{K_{\text{ads } i} P_i^{d_i}}{K_{\text{eq}}}\right)^n} \quad (3.1)$$

avec  $\nu_i$  et  $\nu_j$  les ordres du constituant  $i$ , respectivement  $j$  dans la réaction directe et inverse,  $d_i$  un facteur selon le type d'adsorption observée valant 0,5 si l'adsorption est associative et 1 sinon.

### 3.3 Description du procédé

#### 3.3.1 Périmètre de simulation

Comme nous l'avons vu, un procédé Power-to-SNG requiert trois unités principales que sont l'unité d'électrolyse EVHT, l'unité de méthanation et enfin l'unité de purification. La figure 3.2 illustre l'architecture générale du procédé. Dans la première unité, l'eau est convertie en  $\text{H}_2$  par EVHT. L'hydrogène produit est ensuite utilisé pour alimenter l'unité de méthanation avec du  $\text{CO}_2$  additionnel provenant ici d'un captage industriel. Une autre source de  $\text{CO}_2$  envisageable est le biogaz. Enfin, le gaz issu de l'unité de méthanation est envoyé vers l'unité de purification afin de retirer les espèces qui n'ont pas réagi et satisfaire aux exigences de composition du réseau de gaz naturel. Considérant que le SNG final doit a minima avoir une

pression de 4 bar, la pression du procédé sera choisie telle que le SNG produit ne nécessitera pas de compression en fin de procédé.

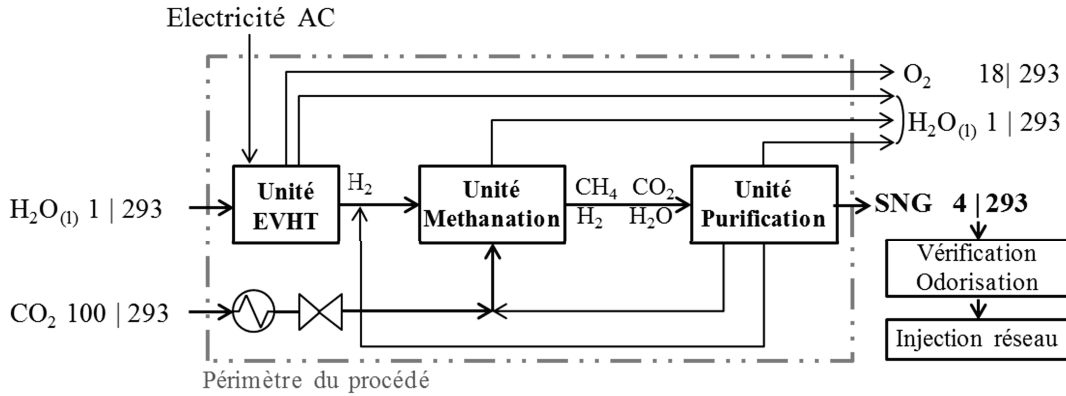


FIGURE 3.2 – Périmètre de simulation du cas de référence, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K).

### 3.3.2 Description des unités élémentaires

#### 3.3.2.1 Unité d'électrolyse de la vapeur d'eau

Dans l'unité EVHT, la vapeur d'eau est générée sous pression puis surchauffée avant d'alimenter l'électrolyseur travaillant à 9 bar environ. Cette unité est représentée en figure 3.3. Il est à noter que sur cette représentation et ceci pour améliorer sa clarté, une cascade d'échangeurs où le fluide ne change pas d'état physique est représentée par un seul échangeur.

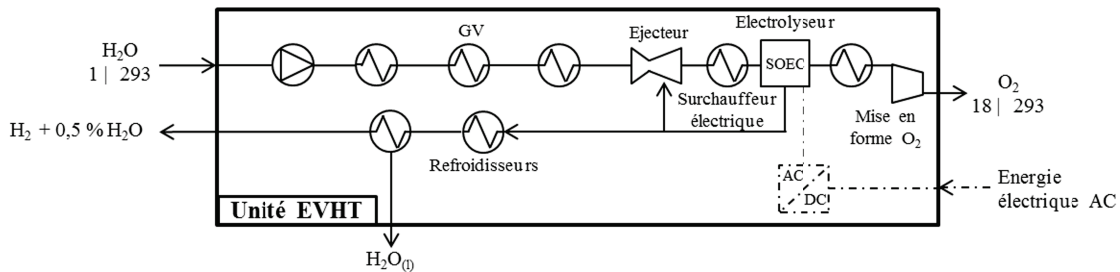


FIGURE 3.3 – Unité d'électrolyse de la vapeur à haute température, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K).

L'unité EVHT se décompose en trois parties. La première est dédiée au conditionnement de l'eau en amont des empilements d'électrolyse. Vient ensuite l'électrolyseur constitué des empilements composés de cellules de type SOEC, et enfin la dernière partie concerne le conditionnement des gaz sortant de l'électrolyseur. La partie amont de mise en forme de l'eau est constituée d'une pompe à eau, d'un générateur de vapeur, et de la surchauffe des gaz cathodiques. Les gaz cathodiques entrants sont, dans un premier temps, réchauffés par les gaz sortant de l'électrolyseur puis ils sont surchauffés électriquement pour atteindre la température de fonctionnement de l'électrolyseur. En effet, du fait de l'écart minimal de température entre le fluide chaud et le fluide froid nécessaire pour cet échange thermique et du fonctionnement au régime thermoneutre de l'électrolyseur, une source extérieure de chaleur

### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

est nécessaire pour chauffer les gaz à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. Par ailleurs, afin de conserver une atmosphère réductrice côté cathodique, nécessaire à la préservation du cermet à l'état réduit et ceci quelles que soient les conditions opératoires de l'unité, une fraction du flux cathodique de sortie est recyclée, un éjecteur de gaz étant mis en place pour cela. La fraction en hydrogène dans le gaz entrant est fixée à 10 %. La réaction d'électrolyse étant incomplète une fraction de vapeur résiduelle est présente dans le flux cathodique de sortie. La partie aval de cette unité consiste à retirer cette eau par condensation jusqu'à atteindre 0,5 % d'eau dans le flux de  $H_2$ . Cela permet d'entrer dans l'unité de méthanation avec une teneur en eau minimale, permettant d'avoir les conditions thermodynamiques les plus favorables à la production de méthane et d'éviter l'oxydation du catalyseur (voir chapitre 1). Concernant l'alimentation électrique de l'électrolyseur, un redresseur AC/DC est utilisé pour fournir un courant continu aux cellules. Dans la suite de ce chapitre, les paramètres décrivant le point de fonctionnement de l'électrolyseur sont le débit cathodique entrant  $\dot{n}_{cath,e}$  normalisé par la surface active totale de l'électrolyseur et la tension opératoire.

#### 3.3.2.2 Unité de méthanation

La réaction de Sabatier R 1.4 (voir chapitre 1) produit du méthane à partir de l'hydrogène fourni par l'unité EVHT et du  $CO_2$  alimentant le procédé. Cette réaction nécessite un catalyseur, et du fait de sa haute exothermicité, une stratégie de gestion thermique afin de s'assurer que la température du lit catalytique reste dans les spécifications d'utilisation du catalyseur. Une cause courante de sa désactivation est le frittage des grains, observé à haute température. Dans le procédé de référence, nous avons choisi de mettre en place une architecture classique développée par le passé pour la méthanation du syngas issu de la gazéification du charbon (Kopyscinski *et al.*, 2010). Quatre réacteurs adiabatiques à lit fixe sont associés en série avec des étapes de refroidissement intermédiaire, voir figure 3.4.

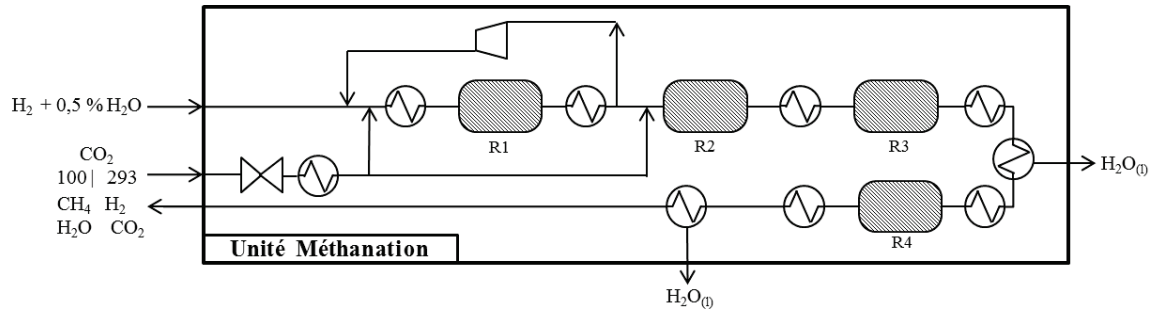


FIGURE 3.4 – Unité de méthanation, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K).

La pression dans cette unité varie entre 7 bar en entrée et 4 bar en sortie. La température d'entrée des réacteurs de méthanation est fixée à 573 K, cette température étant choisie comme un compromis entre une température assez haute pour activer le catalyseur impliquant un taux de réaction initial significatif et une température assez basse, permettant de limiter la température maximale dans le réacteur et d'avoir pour le réacteur R4 une température de sortie basse, thermodynamiquement favorable à la production de  $CH_4$ . La réaction a lieu dans chacun des quatre réacteurs adiabatiques qui voient leur température augmenter jusqu'à atteindre une valeur spatialement stable. Les gaz sortant des réacteurs sont alors refroidis jusqu'à 573 K avant d'alimenter le réacteur suivant. Les deux réactifs  $H_2$  et  $CO_2$

étant dissociés, le flux de  $\text{CO}_2$  est envoyé à 95 % dans le réacteur R1, le reste alimentant directement le réacteur R2. Afin de limiter la température interne du réacteur R1 à 820 K, une recirculation des gaz sortant avec un taux adéquat est mise en place. Enfin, pour accroître la conversion de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CH}_4$ , une fraction de l'eau produite est retirée entre les réacteurs R3 et R4, dans des limites acceptables du point de vue du dépôt carbone et de la production de CO. En effet, pour limiter le dépôt de carbone dans ce réacteur, la composition d'entrée du réacteur R4 doit contenir au minimum 13 % de  $\text{H}_2\text{O}$  (cf. diagramme ternaire en annexe C.1). Cette architecture permet de convertir plus de 95 % du  $\text{CO}_2$  entrant.

### 3.3.2.3 Unité de mise aux spécifications

La réaction de méthanation n'étant pas totale et produisant de l'eau, les constituants dont la teneur volumique doit être réduite pour atteindre les spécifications sont le dioxyde de carbone, l'hydrogène et l'eau. L'unité de traitement a donc trois fonctions (cf. figure 3.5) : le captage du  $\text{CO}_2$  pour lequel un dispositif de lavage aux amines a été choisi, la séparation de  $\text{H}_2$  pour laquelle une filtration membranaire a été sélectionnée et le retrait de l'eau par condensation.

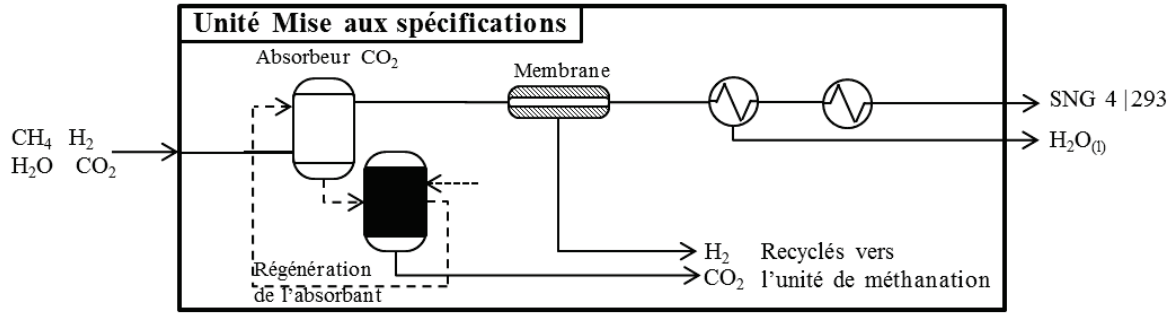


FIGURE 3.5 – Unité de mise aux spécifications, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K).

Le procédé traditionnel pour capter le  $\text{CO}_2$  dans ces conditions est le captage aux amines. Afin de minimiser la consommation de chaleur nécessaire à la régénération de la solution d'amine, nous utilisons une solution aqueuse à 30 %<sub>mass</sub> de MEA avec un taux de charge  $\alpha$  pauvre de 0,20 (Amann, 2007). Le  $\text{CO}_2$  capté et libéré en sortie de colonne de régénération est recyclé vers l'entrée des réacteurs de méthanation. Ensuite, le gaz est envoyé dans la membrane. Seul l'hydrogène traverse la membrane et le gaz sortant est appauvri en  $\text{H}_2$ . L'étage est prévu pour isoler 90 % du  $\text{H}_2$  présent dans le gaz. Cet hydrogène est ensuite comprimé et renvoyé en tête de l'unité de méthanation. Pour retirer l'eau en excès, une condensation à 235 K est utilisée, l'utilité froide étant fournie par un groupe frigorifique alimenté avec l'air ambiant.

## 3.4 Modélisation du procédé

### 3.4.1 Unité d'électrolyse de la vapeur d'eau

#### 3.4.1.1 Modélisation de l'électrolyseur

Nous rappelons ici que le procédé est simulé en régime permanent et que le terme électrolyseur désigne l'ensemble des empilements de cellules électrochimiques. L'intérêt pour les

### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

électrolyseurs et notamment ceux fonctionnant à haute température avec des cellules SOEC étant relativement récent, ce composant n'est pas présent dans la liste des modules du logiciel ProSimPlus 3<sup>TM</sup>. Un module spécifique est donc développé sur la base du modèle empirique développé dans le chapitre 2. Ce modèle permet de relier la surface électrochimiquement active nécessaire à la production de H<sub>2</sub>, elle-même liée à la consommation électrique. Les flux gazeux sortant caractérisés par le débit, la composition, la température et la pression sont calculés par le modèle.

L'électrolyseur, illustré en figure 3.6, fonctionne à la tension thermoneutre  $U_{tn}$ , hypothèse principale du modèle empirique. De ce fait, le régime thermique du réacteur est isotherme et adiabatique, soit autothermique. À 1073 K, valeur de référence pour la température de fonctionnement de l'électrolyseur, la tension thermoneutre  $U_{tn}$  vaut 1,289 V.

Ce modèle est basé sur le bilan de matière des espèces impliquées dans la réaction d'électrolyse et le bilan d'énergie sur le volume de contrôle de l'électrolyseur. La cinétique de réaction électrochimique est quant-à-elle prise en compte à travers la valeur de  $R_{eq}$ , calculée par l'intermédiaire des lois empiriques déterminées dans le chapitre 2.

L'électrolyseur est caractérisé par sa surface active totale notée  $S$  et par la résistance électrique équivalente  $R_{eq}$  d'un motif élémentaire incluant la cellule et un demi-interconnecteur. Le point de fonctionnement de l'électrolyseur est fixé par le débit cathodique entrant  $\dot{n}_{cath,e}$ , dont la composition H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O est fixée à 10/90, la tension opératoire, la température et la pression. D'autres paramètres comme la densité de courant  $j$  et le taux de conversion SC sont calculés comme indicateurs de performance intermédiaires.

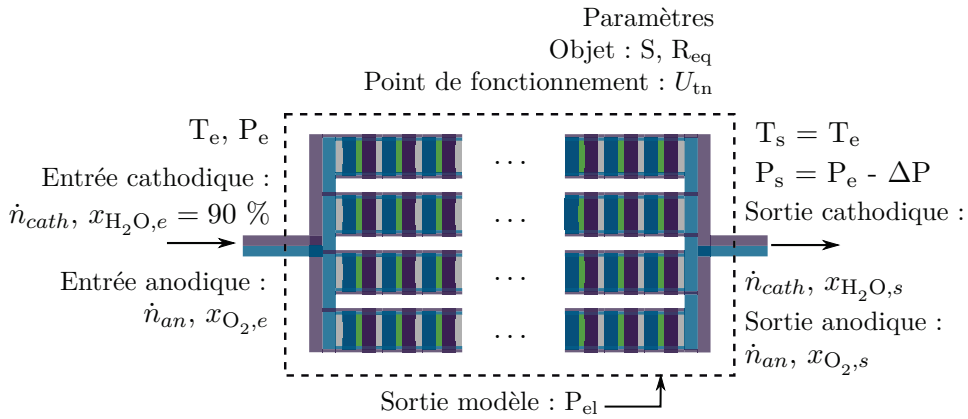


FIGURE 3.6 – Volume de contrôle et conditions aux limites pour la modélisation de l'électrolyseur.

**Bilan de matière** Le bilan de matière pour chaque espèce  $i$  appliqué au volume de contrôle représenté en figure 3.6 est donné par l'équation 3.2 où  $\dot{n}_{H_{2r}}$  est le débit molaire de H<sub>2</sub> produit électrochimiquement qui est relié par loi de Faraday (voir eq.1.7) à la densité de courant traversant chacune des cellules.

$$\dot{n}_{i,s} = \dot{n}_{i,e} + \nu_i \dot{n}_{H_{2r}} \quad (3.2)$$

**Bilan d'énergie** Pour écrire le bilan d'énergie sur le volume de contrôle, il est nécessaire de définir les flux enthalpiques entrant et sortant. Le débit enthalpique entrant dans le volume  $\dot{H}_e$  est décrit par :

$$\dot{H}_e = \dot{n}_{H_2,e} h_{H_2,e} + \dot{n}_{H_2O,e} h_{H_2O,e} + \dot{n}_{O_2,e} h_{O_2,e} \quad (3.3)$$

De la même façon, le débit enthalpique quittant le volume est exprimé par l'équation 3.4 :

$$\dot{H}_s = \dot{n}_{H_2,s} h_{H_2,s} + \dot{n}_{H_2O,s} h_{H_2O,s} + \dot{n}_{O_2,s} h_{O_2,s} \quad (3.4)$$

L'enthalpie molaire pour une espèce donnée en l'absence de changement de phase s'écrit :

$$h_s = h_e + C_p(T) \Delta T \quad (3.5)$$

Ainsi, le bilan du débit enthalpique sur le volume de contrôle isotherme devient :

$$\dot{H}_s - \dot{H}_e = \dot{n}_{H_2,r} \Delta_r H \quad (3.6)$$

Le réacteur étant adiabatique, l'échange d'énergie avec l'environnement extérieur se fait uniquement sous la forme de la fourniture d'électricité pour la réaction d'électrolyse avec l'expression 3.7 :

$$P_{el} = -U_{tn} j S \quad (3.7)$$

**Perte de charge** Concernant la résistance hydraulique de l'électrolyseur, des résultats expérimentaux obtenus au CEA-Liten sur un empilement de 25 cellules de 100 cm<sup>2</sup> montrent que la perte de charge entre l'amont et l'aval de l'électrolyseur peut être exprimée par l'équation 3.8, où  $R_{hydr} = 7,5 \cdot 10^{-3}$  bar/(Nml/min/cm<sup>2</sup>). Cette approche est utilisée par défaut dans le modèle de l'électrolyseur.

$$\Delta P = R_{hydr} \dot{n}_{cath} \quad (3.8)$$

**Loi cinétique** Les bilans matières et énergie permettent de déterminer la consommation électrique nécessaire si une valeur de  $j$  est connue. Le paramètre  $R_{eq}$  est utilisé à ce propos puisqu'il relie, par définition, la tension d'électrolyse et la densité de courant (voir eq.1.10) et que sa détermination nécessite la valeur du débit cathodique. En effet, nous avons précédemment établi deux lois d'évolution de  $R_{eq}$  pour deux températures de fonctionnement de l'électrolyseur : 1073 K et 973 K, dont les équations sont ici rappelées (eq.3.9a et 3.9b).  $\dot{n}_{cath}$  est le débit total alimentant la cathode exprimé en Nml/min/cm<sup>2</sup> et  $R_{eq}$  est en  $\Omega$  cm<sup>2</sup>.

$$R_{eq} = \frac{24561,8 (U_{tn} - U_{Nernst})}{2\mathcal{F} x_{H_2O,e}} \left( 1 + \frac{45,150}{\dot{n}_{cath}} \right) \quad \text{à } 1073 \text{ K} \quad (3.9a)$$

$$R_{eq} = \frac{68522,9 (U_{tn} - U_{Nernst})}{2\mathcal{F} x_{H_2O,e}} \left( 1 + \frac{15,739}{\dot{n}_{cath}} \right) \quad \text{à } 973 \text{ K} \quad (3.9b)$$

Les conditions d'applications de ces lois sont une température de 1073 K ou 973 K, la tension opératoire thermoneutre correspondante, une composition H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à l'entrée cathodique égale à 10/90 et un balayage en O<sub>2</sub> pur à l'anode. Ces lois ont été obtenues sur une monocellule, pour une pression opératoire atmosphérique.

**Corrections apportées à la loi cinétique** Nous introduisons en première approche une correction de l'effet de la pression issue de données de la littérature. L'influence minimale de la pression obtenue avec des données expérimentales mesurées entre 0,85 et 6,9 bar par

### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

O'Brien *et al.* (2012) se traduit par la loi suivante (voir chapitre 1) :

$$R_{eq}(P) = R_{eq}(P^0) \left( \frac{P}{P^0} \right)^{-0,09} \quad (3.10)$$

Comme le laisse suggérer cette formulation mathématique, la pression a une grande influence pour des variations proches de la pression atmosphérique et l'effet calculé s'atténue fortement au-delà de 10 bar. De ce fait, utiliser cette corrélation pour de pressions supérieures à 10 bar peut engendrer des surestimations des performances de la cellule. C'est pourquoi on utilisera cette régression jusqu'à 10 bar et au delà, l'effet appliqué sera celui calculé à 10 bar.

Nous avons également vu dans le chapitre 1 que l'ajout de plaques d'interconnexion engendrait une augmentation de  $R_{eq}$  évaluée à  $0,034 \Omega \text{ cm}^2$  par cellule. Ces deux corrections sont implémentées dans le modèle de l'électrolyseur.

En conclusion de cette section, un modèle original basé sur les bilans matière et énergie et où le comportement électrochimique est pris en compte avec une loi phénoménologique a été implémenté dans ProSimPlus 3<sup>TM</sup>. Ce modèle prend en compte l'influence de la pression opératoire et la présence des plaques d'interconnexion. Cependant, du fait des conditions opératoires en place lors des mesures expérimentales conduisant à l'élaboration de cette loi, ce modèle a un champ d'application restreint à une tension opératoire thermoneutre, une température fixée à 1073 K ou 973 K, une composition  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  cathodique en entrée fixée à 10/90, un balayage anodique sous  $\text{O}_2$  et n'est valable que pour la cellule sur laquelle les lois de  $R_{eq}$  ont été déterminées.

#### 3.4.1.2 Modélisation des auxiliaires de l'unité

Concernant les auxiliaires de cette unité, le réseau d'échangeurs est défini dans un premier abord avec les règles suivantes. L'eau liquide est chauffée jusqu'à sa température de vaporisation dans un premier échangeur, puis elle est vaporisée dans le générateur de vapeur et est surchauffée jusqu'à  $T_{EVHT} - 50 \text{ K}$  via une cascade de surchauffeurs. Dans le cas où la température maximale au sein de l'échangeur est inférieure ou égale à 873 K, l'écart de température entrée-sortie de l'échangeur est fixé à 150 K, alors qu'il est abaissé à 100 K pour des températures supérieures. Cette règle permet de déterminer le nombre d'échangeurs requis. Il est également considéré que chaque échangeur engendre une perte de charge de 0,2 bar.

À cause du pincement de 50 K, les gaz de sortie de l'électrolyseur ne peuvent préchauffer les gaz d'entrée que jusqu'à  $T_{EVHT} - 50 \text{ K}$ . Pour compléter la mise en température, on place en amont de l'électrolyseur un surchauffeur électrique dont l'efficacité est fixée par défaut à 0,9. Afin d'assurer une composition  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  en entrée de 10/90, le flux cathodique sortant est partiellement recyclé. Pour finir, une cascade d'échangeurs est mise en place avec les mêmes hypothèses que précédemment. Elle vise à refroidir le flux cathodique. Quant au flux d'oxygène produit à l'anode, il est refroidi à 293 K puis comprimé à 18 bar pour une utilisation future ou éventuellement une valorisation extérieure.

### 3.4.2 Unité de méthanation

#### 3.4.2.1 Modélisation du réacteur catalytique

La revue bibliographique de l'étape de méthanation nous indique que lorsque les conditions opératoires sont judicieusement choisies, la réaction de Sabatier pouvait être considérée comme unique, le monoxyde de carbone et le dépôt de carbone étant absents des compositions à l'équilibre thermodynamique, voir annexe C.1.

Nous avons également vu que deux lois cinétiques de réaction de méthanation étaient disponibles dans la littérature (voir chapitre 1), avec les travaux de Lunde et Kester (1974) puis de Xu et Froment (1989). Du fait des conditions opératoires utilisées par Lunde et Kester (1974) plus adaptées aux présents travaux que celles utilisées par Xu et Froment (1989), à savoir un flux de réactif où le ratio  $H_2/CO_2$  vaut 4, l'absence de CO dans ce flux, une cinétique décrivant la réaction de production de  $CH_4$  et la prise en compte de l'effet de la pression, nous choisissons de modéliser la cinétique de la réaction de méthanation avec la loi proposée par Lunde et Kester (1974).

Dans ProSimPlus 3<sup>TM</sup>, les réacteurs mettant en jeu des réactions avec des lois cinétiques sont simulés à l'aide du modèle de type écoulement piston résolvant les bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement au sein du réacteur. Une illustration d'un réacteur à lit fixe est présentée en figure 3.7. Le réacteur cylindrique de diamètre  $d$  et de longueur  $\ell$  est alimenté par un flux réactif à  $T_e$  et  $P_e$ , composé entre autres de  $H_2$  et  $CO_2$ . Le réacteur est garni de grains de catalyseur supposés sphériques de diamètre  $d_p$ . L'échange thermique entre le flux réactif à la température  $T$  et la paroi externe à la température  $T_{\text{paroi}}$  est caractérisé par le coefficient thermique global  $U$  sur une surface d'échange  $S_{\text{éch}}$ .

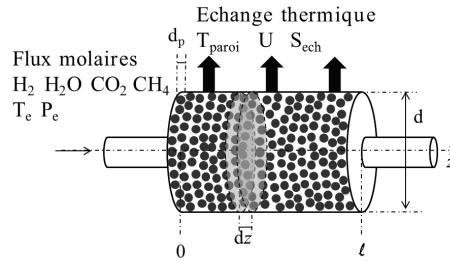


FIGURE 3.7 – Schéma du réacteur pour le modèle pseudo-homogène unidimensionnel.

Ce modèle de réacteur à lit catalytique est parmi les plus simples. Il consiste à considérer le milieu réactionnel comme monophasique et donc uniquement gazeux. Ainsi, les termes de diffusion des espèces dans le grain de catalyseur et le bilan thermique relatif aux grains de catalyseur sont implicitement pris en compte dans les paramètres cinétiques. La diffusion des espèces dans le milieu gazeux est négligée. La dernière approximation consiste à supposer l'écoulement unidimensionnel. Les bilans de quantité de matière, d'énergie et de mouvement sont effectués sur une tranche élémentaire  $dz$  du réacteur. Dans notre cas, le système étudié est en régime permanent et ne dépend que de la dimension  $z$  de l'espace.

Ces hypothèses appliquées aux équations de bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement conduisent aux équations 3.11 relatives à ce modèle *pseudo-homogène unidimensionnel* (Schlereth et Hinrichsen, 2014).

$$\frac{d\dot{n}_i}{dz} = \nu_i \times r \times \Omega \quad (3.11a)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-r \Delta_r H(T)}{\sum_i^{n_{\text{espèces}}} C_{pi} \dot{n}_i} + \frac{4U (T_{\text{paroi}} - T)}{d \sum_i^{n_{\text{espèces}}} C_{pi} \dot{n}_i} \quad (3.11b)$$

$$\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha^3} \frac{\mu u}{d_p^2} + 1.75 \frac{(1 - \alpha)}{\alpha^3} \frac{\rho u^2}{d_p} \quad (3.11c)$$

L'équation 3.11a s'applique à chaque espèce  $i$  et fait intervenir le flux molaire  $\dot{n}_i$ , le taux de réaction  $r$  et la section droite  $\Omega$  du réacteur. Le bilan thermique conduit à l'équation



### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

3.11b où sont considérées la chaleur de réaction  $\Delta_r H$  et la capacité calorifique  $C_{p,i}$  des espèces. Enfin l'équation de la conservation de la quantité de mouvement 3.11c met en jeu la masse volumique  $\rho$  du mélange gazeux sur  $dz$ , la vitesse superficielle  $u$  sur la section droite  $\Omega$ , le diamètre équivalent  $d_p$  des grains de catalyseur, le taux de vide  $\alpha$  du lit catalytique et la viscosité dynamique  $\mu$  du fluide. Pour résoudre ce dernier bilan, la description du lit catalytique est requise. On utilise les grandeurs présentées dans le tableau 3.1 et mesurées au CEA-Liten sur un catalyseur commercial de méthanation à base de nickel sur alumine dont la masse volumique apparente  $\rho_{cat,bulk}$  est également mesurée. Les grains de catalyseurs sont supposés sphériques.

|                   |                   |      |
|-------------------|-------------------|------|
| $d_p$             | mm                | 2,73 |
| $\rho_{cat,bulk}$ | kg/m <sup>3</sup> | 750  |
| $\alpha$          |                   | 0,4  |

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques physiques du lit de catalyseur.

Le réacteur peut fonctionner avec différents régimes thermiques :

**le régime isotherme** où toute la chaleur produite est évacuée, les deux termes de l'opérande droit de 3.11b se compensent et finalement  $\frac{dT}{dz} = 0$ ,

**le régime adiabatique** où toute la chaleur est conservée dans le système, il n'y a donc pas d'échange thermique à la paroi ( $U=0$ ) et

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-r\Delta_r H(T)}{\sum_i^{n_{\text{espèces}}} C_{pi}\dot{n}_i}$$

**le régime intermédiaire** avec échange thermique décrit par 3.11b où  $T_{\text{paroi}}$  est imposée.

D'autres modèles plus complexes existent comme le modèle pseudo-homogène unidimensionnel à dispersion axiale, le modèle pseudo-homogène bidimensionnel avec gradients radiaux, et enfin la famille des modèles hétérogènes (Villiermaux, 1993; Schlereth et Hinrichsen, 2014). Le modèle pseudo-homogène unidimensionnel est supposé suffisant dans cette première approche.

#### 3.4.2.2 Architecture optimisée pour la production de CH<sub>4</sub>

Quatre réacteurs adiabatiques sont utilisés. Les gaz sont refroidis à 573 K entre les réacteurs R1, R2 et R3 et jusqu'à 391 K entre R3 et R4 afin de retirer l'eau produite par la réaction et de déplacer l'équilibre thermodynamique favorablement vers la production de CH<sub>4</sub>. L'eau retirée est refroidie à 293 K. Le gaz entrant dans le réacteur R4 est chauffé jusqu'à 573 K. Le réseau d'échangeurs est mis en place avec les mêmes hypothèses que précédemment. Les gaz recirculant autour du réacteur R1 sont comprimés après le refroidissement et on suppose que les performances du compresseur sont un rendement isentropique de 0,8 et un rendement mécanique de 0,95. La température d'entrée pour le module de lavage aux amines étant fixé à 293 K, le gaz sortant du réacteur R4 est refroidi jusqu'à cette température, ce qui permet de condenser et d'éliminer une partie de l'eau produite lors de la méthanation.

### 3.4.3 Unité de mise aux spécifications

Des modules existants dans ProSimPlus 3<sup>TM</sup> de colonne d'absorption et de stripper sont utilisés pour simuler respectivement l'absorption de  $\text{CO}_2$  par la solution aqueuse d'amines et la régénération de cette même solution par désorption. Le débit de la solution d'amines et le nombre d'étage sont adaptés pour capter la quantité adéquate de  $\text{CO}_2$ .

Des modules de filtration membranaire n'étant pas disponibles dans la bibliothèque ProSimPlus 3<sup>TM</sup>, la membrane de filtration de  $\text{H}_2$  est modélisée à l'aide d'un séparateur de constituants. L'hydrogène entrant à une pression partielle de 0,5 bar est récupéré à 90 % à une pression de 0,2 bar. Une pompe à vide est localement utilisée. Sa consommation est estimée négligeable devant celle du reste du procédé, notamment de l'électrolyseur. L'hydrogène isolé est ensuite comprimé pour alimenter les réacteurs de méthanation fonctionnant à 7 bar environ.

Enfin, l'eau résiduelle est retirée par condensation jusqu'à atteindre la valeur maximale de 55 mg/Nm<sup>3</sup>. La cascade d'échangeurs est dimensionnée comme précédemment. Les flux résultant d'eau et de SNG sont chacun chauffés jusqu'à 293 K toujours dans le but de limiter le recours à la source froide.

### 3.4.4 Production des utilités chaude et froide

Le but du procédé Power-to-SNG est de stocker l'électricité en produisant du méthane. Cela implique que le procédé a une fourniture d'électricité a priori peu coûteuse. Dans cette optique, la fourniture des utilités chaude et froide sera assurée par des éléments électriques. Le procédé requiert des frigories, notamment pour l'étape de séchage du SNG. Ces frigories sont produites par deux utilités froides, fournissant de la puissance froide à 217 K et à 270 K, avec une efficacité entre puissance électrique consommée et puissance thermique retirée de 1,4 et 1,73 respectivement. La source froide est l'air ambiant pris à 303 K. Cette température est représentative d'une atmosphère chaude, potentiellement observée en Europe en été. Un module de pompe à chaleur / groupe frigorifique est proposé dans la bibliothèque ProSimPlus 3<sup>TM</sup>. Il se compose d'un compresseur, d'un condenseur relié à l'utilité froide, d'un organe de détente et d'un évaporateur relié à l'utilité chaude. Les informations requises par le module sont la nature du fluide frigorifique, les spécifications sur l'utilité chaude dans le cas d'un fonctionnement en groupe frigorifique et sur l'utilité froide pour un fonctionnement en pompe à chaleur.

Dans le cas où le procédé requiert de la chaleur autre que celle nécessaire au préchauffage des gaz en amont de l'électrolyseur, un chauffant électrique d'efficacité 0,9 est utilisé.

## 3.5 Hypothèses générales de simulation

L'objectif de la simulation du procédé mis en place ici est de déterminer la consommation d'énergie, la répartition des pertes, la quantité  $Q_{\text{SNG}}$  et la qualité du SNG produit pour l'architecture de procédé choisie. Le procédé vise à stocker 1 MW électrique environ dans le cas de référence et intègre pour cela un électrolyseur constitué de 2500 cellules SOEC. Chaque cellule a une surface active de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  et ainsi la surface totale d'électrolyse est de 25 m<sup>2</sup>. Chaque cellule est de même nature que celles ayant servies à la détermination des lois  $R_{\text{eq}}$  utilisées dans le modèle de l'électrolyseur. L'architecture du modèle est représentée en figure 3.8.

### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

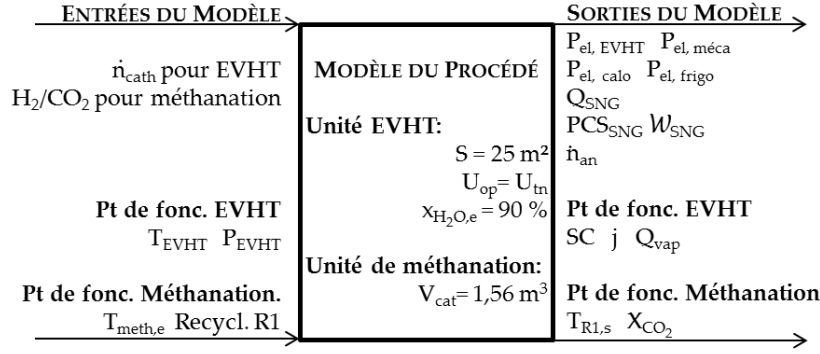


FIGURE 3.8 – Modélisation du procédé Power-to-SNG, entrées et sorties du modèle.

#### 3.5.1 Efficacité maximale du procédé Power-to-SNG et rendement

Pour déterminer le rendement  $\zeta$  du procédé Power-to-SNG, il faut déterminer l'efficacité maximale théorique  $\eta_{\text{PtSNG, max}}$ . Cette limite est calculée en considérant le schéma 3.9. Il

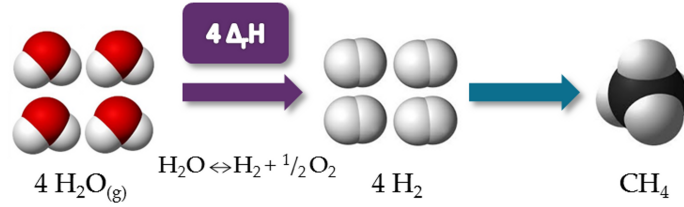


FIGURE 3.9 – Considérations pour le calcul de  $\eta_{\text{PtSNG, max}}$ .

est considéré que quatre moles de vapeur sont totalement converties en  $\text{H}_2$  en consommant l'enthalpie d'électrolyse de la vapeur à 1073 K ; puis que ces quatre moles d'hydrogène forment une mole de  $\text{CH}_4$  qui est assimilée au SNG. L'expression 3.12 est alors obtenue.

$$\eta_{\text{PtSNG, max}} = \frac{\text{PCS}_{\text{CH}_4}}{4 \Delta_r H} = 89,6 \%$$
(3.12)

Dans cette approche, l'efficacité maximale  $\eta_{\text{PtSNG, max}}$  du procédé est de 90 % sur PCS du SNG produit, en considérant l'eau sous forme vapeur en entrée. Le rendement  $\zeta$  est le ratio entre l'efficacité effectivement obtenue et l'efficacité théorique maximale.

#### 3.5.2 Hypothèses générales de dimensionnement

Dans l'architecture proposée, les flux de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  obtenus en sortie de l'unité de purification sont réintroduits dans le procédé, en amont de l'unité de méthanation. L'eau obtenue par condensation en divers points du procédé n'est pas réintroduite afin de faciliter la convergence numérique des simulations. Enfin, on néglige dans ces simulations la perte d'amine par dégradation dans le procédé de captage du  $\text{CO}_2$ .

Les besoins du procédé en utilités froide et chaude sont calculés grâce à l'intégration d'un module de calcul utilisant la méthode du pincement. Cette méthode vise à apparier les flux de matière à chauffer et à refroidir selon le niveau de température et la quantité de chaleur à échanger, voir les références Linnhoff et Ahmad (1990) et Linnhoff *et al.* (1990) pour plus de détails sur cette méthode. Les flux sont intégrés avec différents pincements selon la température maximale atteinte dans l'échangeur. Les valeurs sont spécifiées dans le

tableau 3.2. Le pincement est la différence minimale observée au sein de l'échangeur entre

| T max.             | $\Delta T$ |
|--------------------|------------|
| $T \leq 373$       | 10         |
| $373 < T \leq 873$ | 30         |
| $873 < T$          | 50         |

TABLEAU 3.2 – Pincement selon le domaine de température de l'échangeur, données en K.

le fluide chaud et le fluide froid. Dans le cas où un échangeur doit fonctionner à très haute température ( $> 873$  K) alors du fait des coûts des matériaux, la surface d'échange doit être minimale et donc l'écart de température entre les deux fluides doit être plus important que lorsque la surface d'échange importe peu. Pour fournir les utilités requises, on utilise le chauffant électrique et les groupes frigorifiques précédemment présentés.

Le rendement électrique des machines de compression est fixé à 0,9, l'efficacité volumétrique de la pompe à eau à 0,65. On considère enfin un convertisseur AC/DC avec une efficacité de 0,92 afin d'alimenter l'électrolyseur en courant continu.

L'efficacité énergétique calculée du procédé  $\eta_{\text{PtSNG}}$  et la consommation électrique rapportée au volume de SNG produit  $\kappa$  sont respectivement calculées avec les expressions 3.13 et 3.14 où  $P_{\text{el, EVHT}}$  est la puissance électrique consommée par l'électrolyseur,  $P_{\text{el, calo}}$  est la puissance électrique consommée par le surchauffeur électrique et pour la fourniture de chaleur le cas échéant,  $P_{\text{el, frigo}}$  est la puissance électrique consommée par les groupes frigorifiques et  $P_{\text{el, méca}}$  est la puissance électrique consommée pour fournir l'énergie mécanique aux divers compresseurs. On détermine également la puissance consommée par les équipements auxiliaires  $P_{\text{aux}}$  définie par l'expression 3.15.

$$\eta_{\text{PtSNG}} = \frac{Q_{\text{SNG}} P_{\text{CSNG}}}{P_{\text{el, EVHT}} + P_{\text{el, calo}} + P_{\text{el, frigo}} + P_{\text{el, méca}}} \quad (3.13)$$

$$\kappa = \frac{P_{\text{el, EVHT}} + P_{\text{el, calo}} + P_{\text{el, frigo}} + P_{\text{el, méca}}}{Q_{\text{SNG}}} \quad (3.14)$$

$$P_{\text{aux}} = P_{\text{el, calo}} + P_{\text{el, frigo}} + P_{\text{el, méca}} \quad (3.15)$$

Les paramètres résultants comme la densité de courant observée  $j$ , la conversion du  $\text{CO}_2$   $\chi_{\text{CO}_2}$  précédemment définie (voir eq.1.15), la quantité de vapeur produite pour alimenter l'électrolyseur  $Q_{\text{vap}}$  et la température maximale dans les réacteurs de méthanation  $T_{\text{s R1}}$  sont également relevés pour identifier les causes des variations des performances du procédé et permettre d'évaluer la taille des équipements. La variation de ces paramètres  $X$  par rapport à la valeur obtenue dans le cas de référence est notée  $\Delta$  et est calculée avec l'expression 3.16.

$$\Delta X = X - X_{\text{ref}} \quad (3.16)$$

De plus, ces paramètres donnent des indications sur la durée de vie des composants du procédé. La durée de vie du catalyseur de méthanation dépend de la température observée dans le lit catalytique et de la teneur en espèces oxydantes, chacun de ces deux paramètres étant responsables de la désactivation du catalyseur par frittage ou par obstruction des sites catalytiques respectivement.

### 3.5.3 Périmètre des simulations

Le procédé mis en place s'inscrit dans le périmètre suivant, dont une illustration a été fournie en début de chapitre (voir figure 3.2) :

- le stockage d'eau liquide à 1 bar, 293 K,
- le stockage de CO<sub>2</sub> supposé pur, issu d'un captage industriel à 100 bar, 293 K,
- de l'air à 1 bar, 303 K alimentant le groupe froid,
- le poste d'injection sur le réseau H de distribution à la pression 4 bar du SNG produit et satisfaisant aux exigences de qualité. L'étape d'odorisation du gaz n'est pas incluse dans cette étude,
- le stockage de l'oxygène produit par électrolyse à 18 bar, 293 K.

### 3.5.4 Paramètres des simulations

Les points de fonctionnement des différentes unités du procédé sont fixés et les valeurs utilisées pour le cas de référence sont présentées dans le tableau 3.3. Les valeurs utilisées pour l'analyse de sensibilité sont reportées dans la dernière colonne.

|   |                         | Cas de référence | Analyse de sensibilité |
|---|-------------------------|------------------|------------------------|
| Unité EVHT                                    |                         |                  |                        |
| T <sub>EVHT</sub>                             | K                       | 1073             | 973                    |
| P <sub>EVHT</sub>                             | bar                     | 8,7              | 10 15                  |
| $\dot{n}_{cath}$                              | Nml/min/cm <sup>2</sup> | 25,9             | 61,6 39,8 18,8         |
| (SC*)   | (%)                     | (75)             | (45 60 85)             |
| Unité méthanation                             |                         |                  |                        |
| Recycl. R <sub>1</sub>                        | %                       | 75               | 40 50                  |
| H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>               |                         | 4,0              | 3,8 4,2                |
| T <sub>meth, e</sub>                          | K                       | 573              | 553                    |
| Paramètres externes et conditions aux limites |                         |                  |                        |
| $\eta_{AC/DC}$                                | %                       | 92               | 85                     |
| $\Delta T_{HT}$                               | K                       | 50               | 75                     |
| $\eta_{is comp}$                              | %                       | 80               | 60                     |
| Qualité de gaz                                |                         | H                | B                      |
| P <sub>SNG</sub>                              | bar                     | 4                | 16 80                  |
| P <sub>CO<sub>2</sub></sub>                   | bar                     | 100              | 5                      |

TABLEAU 3.3 – Valeurs des paramètres pour le cas de référence et pour l'analyse de sensibilité,

\*Valeurs correspondantes de SC à  $U_{tn}$  pour  $\dot{n}_{cath}$  considéré.

## 3.6 Résultats de la simulation du cas de référence

La taille des deux éléments principaux du procédé à savoir l'électrolyseur et les réacteurs de méthanation, est fixée. La surface active de l'électrolyseur est de 25 m<sup>2</sup> et les réacteurs de méthanation sont dimensionnés de sorte que la conversion maximale soit atteinte. On fixe la valeur du recyclage autour du premier réacteur à 75 %, ce qui a pour effet de limiter la température en sortie de ce premier réacteur à 819 K. Toujours dans cette optique de limiter la température dans le réacteur, 5 % du CO<sub>2</sub> alimentant l'étage de méthanation alimentent directement le deuxième réacteur. Le procédé est illustré en figure 3.10. Les

cascades d'échangeurs où le fluide ne change pas de phase sont représentées par un seul échangeur.

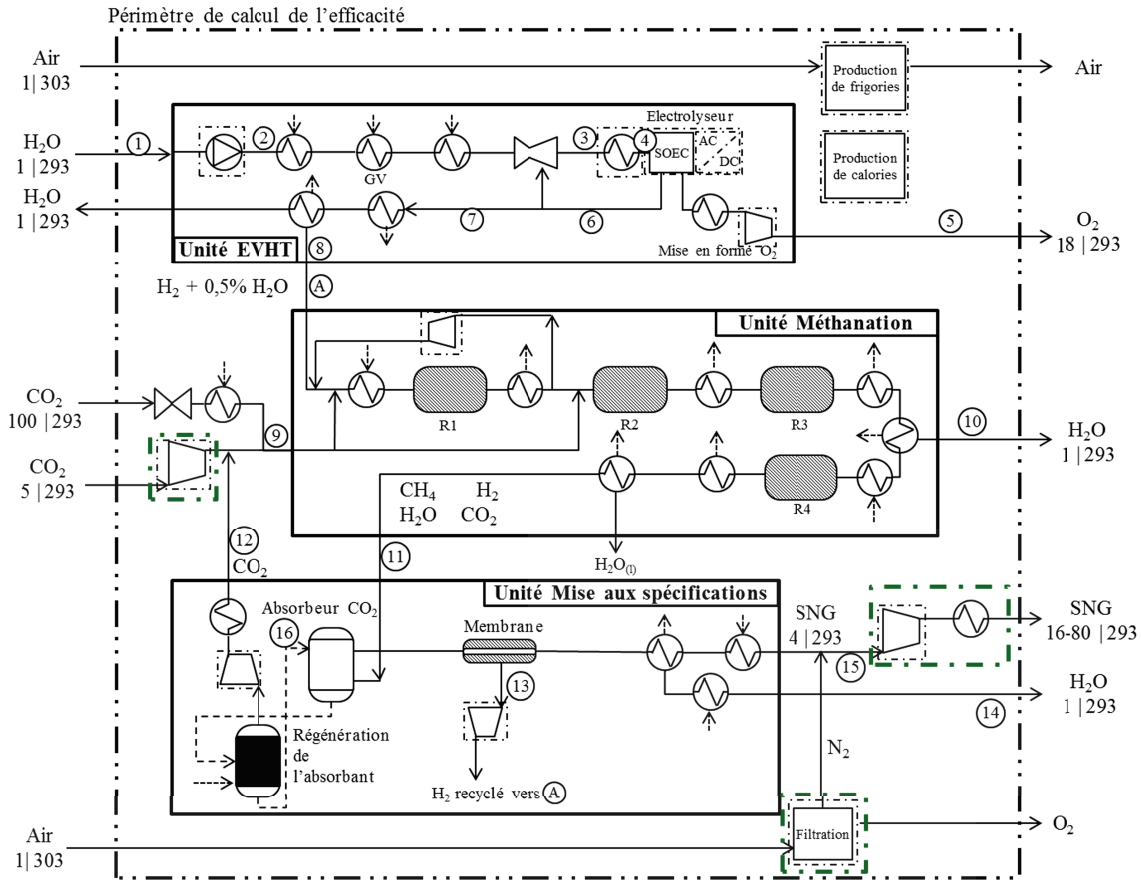


FIGURE 3.10 – Procédé Power-to-SNG avec EVHT, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K), flèche : fourniture/retrait de chaleur, lignes pointillées mixtes : consommation électrique, lignes pointillées mixtes en gras : équipement optionnel.

Dans le cas de référence, la pression souhaitée pour le SNG en sortie de procédé est de 4 bar, pression correspondant au réseau de distribution. Le procédé est mis en place de telle sorte que la pression en amont de l'électrolyseur soit suffisamment importante pour que la pression résultante du SNG en sortie de procédé du fait des pertes de charges soit de 4 bar. De ce fait, l'eau nécessaire à l'électrolyse est comprimée jusqu'à 10,7 bar, la température du palier d'évaporation correspondante est 455 K et le générateur de vapeur utilise 156 kW<sub>th</sub> pour générer 339 Nm<sup>3</sup>/h de vapeur d'eau.

Les réacteurs de méthanation sont dimensionnés à partir du cas de référence de telle sorte que le taux de conversion atteint en sortie de réacteur soit stable et que la conversion totale de H<sub>2</sub> dans l'unité atteigne 97 %. Les différents paramètres caractérisant les réacteurs et la puissance thermique P récupérée par les échangeurs en sortie de réacteurs refroidissant les gaz jusqu'à 573 K sont notés dans le tableau 3.4. Les volumes de catalyseur indiqués sont les volumes minimaux requis sans prise en compte de la désactivation du catalyseur dans le temps. La température de la chaleur récupérée est suffisamment haute pour que cette dernière soit utilisée lors de l'étape de génération de la vapeur dans l'unité EVHT. Cependant, 144,2 kW sont récupérés dans l'unité de méthanation entre la température de sortie des réacteurs et 573 K alors que l'évaporation requiert 156 kW à 455 K. Les 7,6 % de chaleur manquant pour assurer l'évaporation sont fournis par le procédé, notamment avec le

### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

flux thermique issu du refroidissement des flux sortant de l'électrolyseur et le refroidissement entre 573 K et 485 K des gaz de méthanation lors des condensations entre R3 et R4 et après R4.

|       | d<br>m | $\ell$<br>m | $V_{\text{cat}}$<br>$\text{m}^3$ | $Q_e$<br>$\text{Nm}^3/\text{h}$ | $\chi_{\text{CO}_2}$<br>% | $T_s$<br>K | P<br>$\text{kW}_{\text{th}}$ |
|-------|--------|-------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------|------------------------------|
| R1    | 0,162  | 0,1         | $2,06 \cdot 10^{-3}$             | 1031                            | 51,8                      | 819        | 115                          |
| R2    | 0,187  | 0,7         | $1,92 \cdot 10^{-2}$             | 235,1                           | 49,3                      | 723        | 16,9                         |
| R3    | 0,350  | 5           | $4,80 \cdot 10^{-1}$             | 219,8                           | 47,6                      | 649        | 8,17                         |
| R4    | 0,495  | 5,5         | 1,06                             | 132,2                           | 47,1                      | 633        | 4,23                         |
| Total |        |             | 1,56                             |                                 | 96,8                      |            | 144,2                        |

TABLEAU 3.4 – Paramètres des réacteurs de méthanation R1 à R4.

Les valeurs caractérisant les flux du procédé de référence indiqués en figure 3.10 sont reportées dans le tableau 3.5.

| N  | Q<br>$\text{Nm}^3/\text{h}$ | $\varphi$ | T<br>K | P<br>bar | H <sub>2</sub> O<br>%  | H <sub>2</sub><br>% | O <sub>2</sub><br>% | CO <sub>2</sub><br>% | CH <sub>4</sub><br>% |
|----|-----------------------------|-----------|--------|----------|--|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 1  | 338,6                       | l         | 293    | 1,00     | 100  | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    |
| 2  | 338,6                       | l         | 293    | 10,70    | 100  | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    |
| 3  | 388,8                       | g         | 1023   | 9,04     | 90   | 10                  | 0                   | 0                    | 0                    |
| 4  | 388,8                       | g         | 1073   | 8,84     | 90   | 10                  | 0                   | 0                    | 0                    |
| 5  | 131,2                       | g         | 293    | 18,00    | 0  | 0                   | 100                 | 0                    | 0                    |
| 6  | 388,8                       | g         | 1073   | 8,63     | 22,5   | 77,5                | 0                   | 0                    | 0                    |
| 7  | 338,7                       | g         | 1073   | 8,63     | 22,5   | 77,5                | 0                   | 0                    | 0                    |
| 8  | 263,8                       | g         | 301    | 7,43     | 0,5  | 99,5                | 0                   | 0                    | 0                    |
| 9  | 66,3                        | g         | 303    | 7,43     | 0  | 0                   | 0                   | 100                  | 0                    |
| 10 | 80,1                        | l         | 392    | 5,19     | 100  | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    |
| 11 | 77,3                        | g         | 308    | 4,38     | 1,30   | 11,3                | 0                   | 2,8                  | 84,6                 |
| 12 | 1,3                         | g         | 472    | 7,45     | 3  | 0                   | 0                   | 97                   | 0                    |
| 13 | 7,8                         | g         | 326    | 0,20     | 0  | 100                 | 0                   | 0                    | 0                    |
| 14 | 2,7                         | l         | 293    | 3,98     | 100  | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    |
| 15 | 67,2                        | g         | 293    | 4,00     | <0,02  | 1,3                 | 0                   | 1,35                 | 97,3                 |
| 16 | 32,3                        | l         | 303    | 4,38     | $y_{\text{H}_2\text{O}}=70 \text{ } \%, y_{\text{MEA}}=30 \text{ } \%, \alpha_{\text{CO}_2}=0,2$ |                     |                     |                      |                      |

TABLEAU 3.5 – Caractéristiques physiques pour les flux 1 à 16 de la figure 3.10 dans le cas de référence, les fractions sont molaires et  $y$  dénote une fraction massique.

Le cas de référence produit  $131 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de  $\text{O}_2$  et  $67,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de SNG de qualité H avec une efficacité  $\eta_{\text{PtSNG}}$  de 75,78 % et une consommation  $\kappa$  de  $14,24 \text{ kWh}/\text{Nm}^3_{\text{SNG}}$ . Le rendement  $\zeta$ , calculé par rapport à l'efficacité maximale vaut 84,6 %. Les procédés Power-to-SNG incluant la technologie d'électrolyse alcaline fonctionnent avec une efficacité avoisinant 68 % pour (Zuberbühler et Specht, 2013) pour un système où la chaleur de méthanation n'est pas valorisée dans le procédé, cette dernière étant évaluée à 62 % dans l'étude proposée par Benjaminsson *et al.* (2013). Ici, on observe l'effet bénéfique de l'utilisation de l'électrolyse à haute température couplée à la méthanation.

Le SNG produit contient 1,35 % de  $\text{CO}_2$ , 1,30 % de  $\text{H}_2$ , 52,91 mg/ $\text{Nm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$ . Son PCS est de  $10,79 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$  et son indice de Wobbe  $\mathcal{W}$  est égal à  $14,41 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$ . La

### 3.7. Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité EVHT

consommation électrique associée est 957 kW<sub>AC</sub>, répartie à 91,9 % pour l'électrolyse, 1,03 % pour la fourniture de chaleur, 5,50 % pour la fourniture de froid et 1,57 % pour le travail mécanique, voir figure 3.11. Le seul apport de chaleur requis par le procédé est dédié à la surchauffe des gaz en amont de l'électrolyseur. La puissance consommée par les équipements auxiliaires  $P_{aux}$  atteint 8,82 % de  $P_{el, EVHT}$ , soit 1,15 kWh/Nm<sub>3</sub><sub>SNG</sub>. Un résumé des résultats est présenté dans le tableau 3.6.

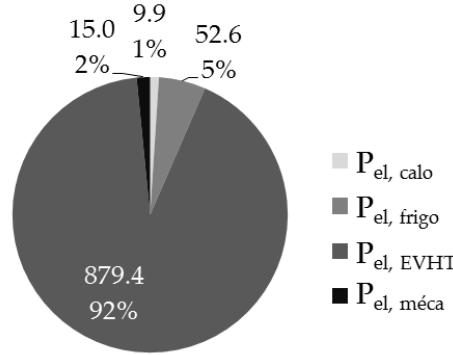


FIGURE 3.11 – Répartition de la consommation électrique dans le cas de référence. Les valeurs sont indiquées en kW<sub>AC</sub>. Consommation totale : 957 kW<sub>AC</sub>.

|                |                                     |       |               |                    |       |
|----------------|-------------------------------------|-------|---------------|--------------------|-------|
| $\eta_{PtSNG}$ | %                                   | 75,8  | $P_{aux}$     | % $P_{el, EVHT}$   | 8,82  |
| $\kappa$       | kW h/Nm <sub>3</sub> <sub>SNG</sub> | 14,24 | $\chi_{CO_2}$ | %                  | 96,8  |
| $Q_{SNG}$      | Nm <sup>3</sup> /h                  | 67,2  | $T_{s R1}$    | K                  | 819   |
| $Q_{vap}$      | Nm <sup>3</sup> /h                  | 339   | j             | A cm <sup>-2</sup> | -2,51 |

TABLEAU 3.6 – Performances du procédé de référence, PCS<sub>SNG</sub> = 10,79 kWh/Nm<sup>3</sup>.

Le procédé requiert 4,06 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/Nm<sub>3</sub><sub>SNG</sub> et 0,99 Nm<sup>3</sup>/Nm<sub>3</sub><sub>SNG</sub> de CO<sub>2</sub>. Concernant le fonctionnement des unités, la densité de courant est de -2,51 A cm<sup>-2</sup> dans les cellules de l'unité EVHT, valeur obtenue par l'utilisation du modèle cinétique développé dans le chapitre 2. La température maximale observée dans les lits catalytiques est évaluée à 819 K.

Le procédé de référence étant mis en place, simulé et qualifié, il est désormais possible de déterminer l'effet de la variation de différentes conditions sur ses performances. Les paramètres d'entrées dont la variation est étudiée sont indiqués dans le tableau 3.3. Les points de fonctionnement peuvent a priori être facilement modifiés, alors que le périmètre du procédé est fonction de l'environnement et de l'implantation du système. Dans chaque cas, le débit d'absorbant pour le captage du CO<sub>2</sub> est adapté pour avoir une teneur finale en CO<sub>2</sub> inférieure à 3 %. Du SNG de qualité H est produit dans tous les cas étudiés, sauf dans le cas où la production de gaz B est visée. Les valeurs des différents paramètres qualifiant le procédé sont détaillées en annexe C.2 pour tous les cas étudiés dans ce chapitre.

### 3.7 Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité EVHT

Cette section évalue l'effet de la variation du point de fonctionnement de l'unité d'électrolyse, notamment des paramètres SC, et donc du débit cathodique associé, de la température et de la pression opératoires de l'électrolyseur. Les variations observées sur les performances



### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

du système que sont  $\eta_{\text{PtSNG}}$ ,  $Q_{\text{SNG}}$  et  $P_{\text{aux}}$  sont indiquées en figure 3.12. Les paramètres  $j$ ,  $\chi_{\text{CO}_2}$ ,  $Q_{\text{vap}}$  et  $T_{\text{s R1}}$  sont également reportés. En figure 3.13, la répartition de la consommation d'énergie électrique par poste d'utilisation est représentée. Les chiffres reportés indiquent les puissances électriques équivalentes consommées.

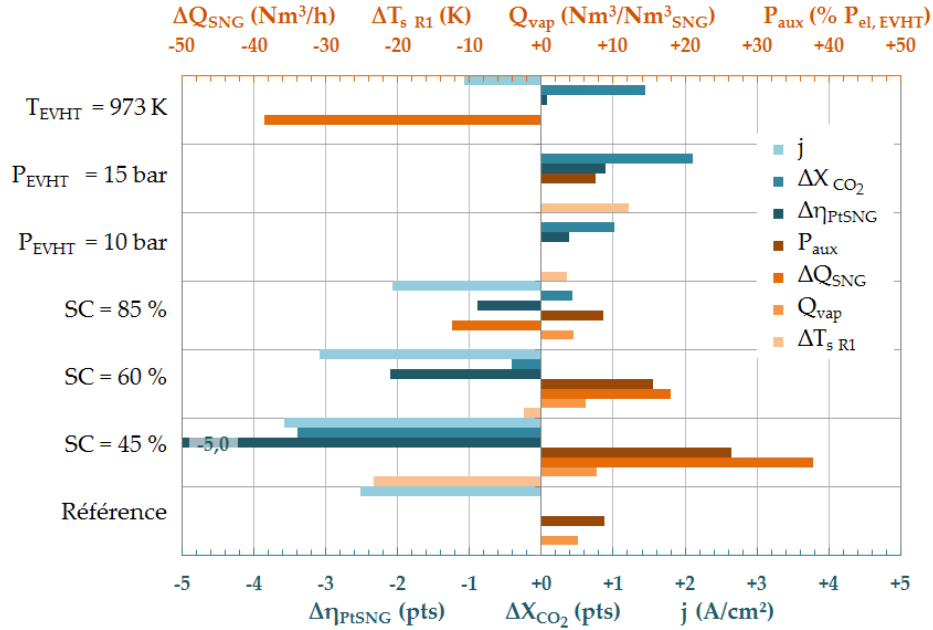


FIGURE 3.12 – Effets significatifs de la variation du point de fonctionnement de l'unité EVHT sur les marqueurs de performances et de durée de vie du procédé.

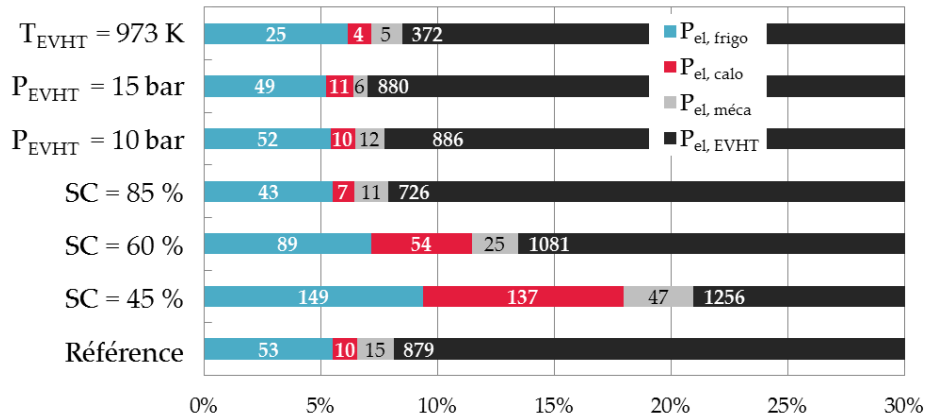


FIGURE 3.13 – Modification de la répartition de la consommation d'électricité selon le point de fonctionnement de l'unité EVHT. Les puissances sont reportées en  $\text{kW}_{\text{el}}$ .

Concernant le taux de conversion de la vapeur d'eau, on remarque que lorsqu'il diminue de 30 points (cas  $\text{SC} = 45\%$ ), la puissance consommée par les auxiliaires  $P_{\text{aux}}$  s'accroît pour atteindre  $26,5\%$  de  $P_{\text{el, EVHT}}$ , la valeur dans le cas de référence étant de  $8,82\%$ . La puissance électrique consommée pour subvenir au besoin de chaleur du procédé vaut  $137 \text{ kW}_{\text{el}}$ , la chaleur générée dans l'unité de méthanation ne pouvant assurer complètement la génération de la vapeur. Cela s'accompagne d'une valeur de  $\kappa$  élevée de  $15,1 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{SNG}}$  et d'une efficacité  $\eta_{\text{PtSNG}}$  décroissant de 5 points pour atteindre  $70,8\%$ . Cette tendance est également observée pour le cas  $\text{SC} = 60\%$ , tout en étant dans une moindre mesure. La valeur de  $j$

observée est plus forte lorsque SC est réduit et vaut  $-3,58 \text{ A cm}^{-2}$  pour le cas  $SC = 45 \%$ . Dans ce cas également, la quantité de vapeur requise devient  $805 \text{ Nm}^3/\text{h}$  soit  $7,65 \text{ Nm}^3/\text{Nm}_{\text{SNG}}^3$  alors que cette quantité vaut  $520 \text{ Nm}^3/\text{h}$  ( $6,1 \text{ Nm}^3/\text{Nm}_{\text{SNG}}^3$ ) pour  $SC = 60 \%$ . Ainsi, du fait de la diminution de SC et donc d'une augmentation du débit cathodique à l'électrolyseur, la consommation en eau du procédé augmente ainsi que le débit d'hydrogène produit par l'électrolyseur. La quantité de gaz entrant dans l'unité de méthanation est donc augmentée, et comme la taille des réacteurs a été fixée par le cas de référence, ils sont sous-dimensionnés pour traiter ces forts débits. De ce fait, la conversion  $\chi_{\text{CO}_2}$  dans l'unité est dégradée de 3,4 points pour le cas  $SC = 45 \%$ , et la température en sortie du réacteur R1 est amoindrie de 23 K. Si le volume de catalyseur est adapté à ce cas, alors la conversion totale de  $\text{CO}_2$  dans l'unité de méthanation redevient proche de 97 % comme dans le cas de référence. L'efficacité  $\eta_{\text{PtSNG}}$  est évaluée à 71,4 % et  $\kappa$  à  $15,0 \text{ kWh}/\text{Nm}_{\text{SNG}}^3$ , ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats sans adaptation du volume de catalyseur pour la méthanation. La baisse de performance du cas  $SC = 45 \%$  est donc liée essentiellement à l'augmentation de la quantité de vapeur, notamment inutilisée, dans le procédé.

Avoir un faible taux de conversion de la vapeur dans l'électrolyseur est énergétiquement coûteux au procédé et la perte d'efficacité est évaluée à 5 points pour une conversion de 45 % au lieu de 75 %. Par contre, augmenter SC à 85 % n'engendre pas de gain sur  $\eta_{\text{PtSNG}}$  qui diminue légèrement de 1 %,  $\kappa$  augmentant de 1,2 %. Le volume de matière traité dans le procédé est moindre, et la production finale de SNG diminue de 18,6 %. Ainsi, faire varier le taux de conversion peut être une solution pour adapter la charge du procédé selon la fourniture électrique par exemple. Les performances de ces différents points de fonctionnement ont été déterminées à partir du modèle de  $R_{\text{eq}}$  établi dans le chapitre 2. Nous avons également montré dans ce chapitre que, du fait de la dégradation des performances électrochimiques des cellules, l'écart de performances en termes de densité de courant s'amenuisait au fil du temps pour différentes valeurs de SC. De ce fait, les écarts décrits ici sont maximaux. L'effet réel observé avec des cellules dont le régime de fonctionnement serait dans la zone identifiée comme établie sera moindre, les tendances observées restant valables.

Lorsque la pression opératoire de l'électrolyseur augmente ( $P_{\text{EVHT}} = 10$  et  $15 \text{ bar}$ ), les performances globales du procédé sont inchangées, excepté  $P_{\text{aux}}$  qui de 8,82 % de  $P_{\text{el}}$ , EVHT passe à 7,54 % pour  $P_{\text{EVHT}} = 15 \text{ bar}$ . L'effet sur la densité de courant n'est pas significatif et donc le volume de gaz traité par le procédé reste identique. Cependant, la pression dans l'unité de méthanation étant augmentée, la conversion du  $\text{CO}_2$  est améliorée conduisant à une augmentation de la température en sortie du réacteur R1 de 3,5 K et 12,1 K respectivement. De plus, la conversion étant meilleure, le débit recirculant autour de R1 est, dans l'absolu plus faible, conduisant à une diminution du besoin mécanique. Le PCS du gaz contenant moins de  $\text{CO}_2$  résiduel est accru et atteint  $10,89 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$  dans les deux cas.

Lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur est 973 K au lieu de 1073 K, on observe une valeur de  $j$  de  $-1,07 \text{ A cm}^{-2}$ , pour le même taux de conversion SC et à la tension thermoneutre. Le volume d'hydrogène et plus généralement la quantité de matière traitée par le procédé sont diminués de 58 %. La pression et la température de l'unité de méthanation étant identiques au cas de référence, la conversion de  $\text{CO}_2$  reste inchangée. La production de SNG diminue également de 58 % et tombe à  $28,6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ,  $\kappa$  et  $\eta_{\text{PtSNG}}$  ne variant pas. Dans ce cas, le procédé Power-to-SNG est simplement surdimensionné par rapport au cas de référence. Réduire  $T_{\text{EVHT}}$  peut donc permettre de faire varier la charge du procédé tout en conservant une haute efficacité. Cependant, des variations thermiques peuvent endommager prématurément les cellules et nécessitent un long temps de mise en œuvre du fait de l'inertie thermique des empilements. Dans le cas où la variation de température n'est pas un facteur

### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

de vieillissement prématuré de l'électrolyseur, il est envisageable d'assurer un suivi de charge pour une longue durée par abaissement de la température opératoire alors que si on souhaite assurer un suivi de charge plus rapide, la solution de la variation de SC est envisageable, impliquant la génération de vapeur avec de l'énergie électrique.

### 3.8 Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité de méthanation

L'effet de la température d'entrée des réacteur de méthanation, le ratio  $H_2/CO_2$  d'alimentation de l'unité et le taux de recirculation des gaz autour de R1 est étudié. Les résultats sont visibles en figure 3.14 et 3.15. Les valeurs numériques sont indiquées en annexe C.2.

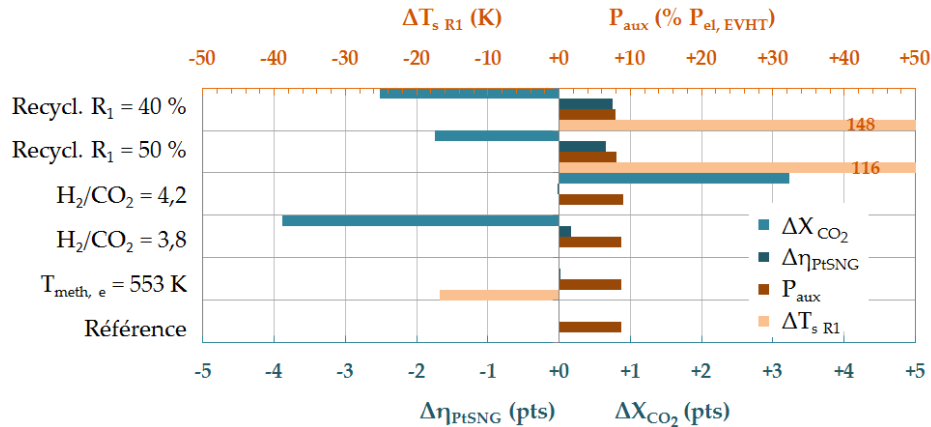


FIGURE 3.14 – Effets significatifs de la variation du point de fonctionnement de l'unité de méthanation sur les marqueurs de performances et de durée de vie du procédé.

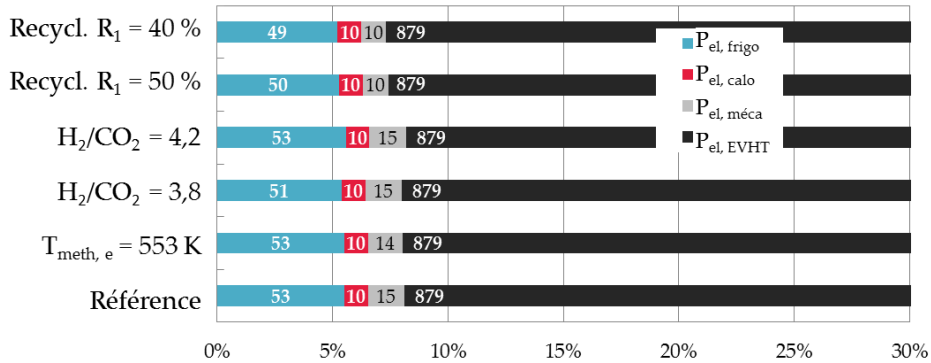


FIGURE 3.15 – Modification de la répartition de la consommation d'électricité selon le point de fonctionnement de l'unité de méthanation. Les puissances sont reportées en  $kW_{el}$ .

Diminuer la température en entrée des réacteurs de 20 K conduit à une réduction de la température maximale du catalyseur de 17 K. La conversion de  $CO_2$  au sein de l'unité n'est pas impactée par cette variation, de même que l'ensemble des autres paramètres. La répartition des consommations des diverses puissances est également conservée de ce fait.

Dans le cas où le  $CO_2$  serait introduit en sur-stœchiométrie dans le procédé avec un ratio  $H_2/CO_2$  valant 3,8, la conversion  $\chi_{CO_2}$  se dégrade de 3,9 points. La proportion finale de  $CO_2$  dans le gaz est de 2,4 %, et le PCS vaut alors 10,70  $kWh/Nm^3$ . En cas de sous-stœchiométrie

de  $\text{CO}_2$  avec un ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 4,2, la conversion de  $\text{CO}_2$  est fortement améliorée pour atteindre 99,7 %. De ce fait, l'étage de captage aux amines n'est plus nécessaire, ce qui peut représenter un avantage économique. L'efficacité  $\eta_{\text{PtSNG}}$  est conservée. Pour ces deux cas, la répartition des diverses consommations électriques n'est pas sensiblement modifiée,  $P_{\text{el, EVHT}}$  et  $P_{\text{el, calo}}$  étant uniquement fonctions du point de fonctionnement de l'unité EVHT et l'écart entre ces deux cas et le cas de référence n'est pas assez grand pour voir un impact significatif sur  $P_{\text{el, méca}}$ . Dans un dernier temps, le taux de recirculation mis en place autour du réacteur R1 étant assez important, nous avons voulu observer l'effet d'une réduction de cette recirculation à 50 % puis 40 %. Réduire le taux de recirculation permet de réduire la consommation du compresseur assurant cette recirculation. De ce fait, la puissance mécanique consommée dans le procédé est diminuée de 33 %. Une augmentation de la température de sortie du réacteur de méthanation R1 est également observée et s'accompagne d'une diminution de la conversion de  $\text{CO}_2$  dans l'unité de méthanation allant jusqu'à -2,5 points. La quantité de chaleur récupérée dans ces deux configurations est moindre que dans le cas de référence, malgré une température supérieure, ce qui explique le recours d'environ 6 % inférieur à la source froide, voir figure 3.15. L'influence sur  $\eta_{\text{PtSNG}}$  n'est pas significative.

### 3.9 Sensibilité autour des paramètres externes et des conditions aux limites

Dans cette section, l'étude de sensibilité porte sur les paramètres externes aux points de fonctionnement des unités EVHT et méthanation et sur certaines conditions aux limites du procédé. Du fait de sources de  $\text{CO}_2$  potentiellement différentes de celle choisie dans le cas de référence, nous étudions l'influence de la pression du flux de  $\text{CO}_2$  entrant dans le procédé. Une pression de 5 bar est étudiée, il s'agit d'une valeur obtenue après un procédé de captage  $\text{CO}_2$  sans contrainte forte de mise en forme. L'ajout d'une étape de recompression en sortie de procédé afin de pouvoir injecter le SNG produit plus en amont sur le réseau est également étudié. Les pressions de 16 et 80 bar correspondent aux autres pressions rencontrées sur le réseau gazier. Dans le cas où le réseau gazier à disposition pour l'injection est de type B, nous évaluons l'impact de cette nouvelle contrainte sur le procédé. Les performances des compresseurs et les matériaux pour les échangeurs à haute température étant liés à l'investissement pour ces objets, nous évaluons l'effet d'une performance inférieure de ces composants, traduite par un coefficient de performance isentropique des compresseurs  $\eta_{\text{is comp}}$  égal à 0,60 au lieu de 0,80 et un pincement à haute température  $\Delta T_{\text{HT}}$  de 75 K au lieu de 50 K dans le cas de référence. Enfin, l'influence de la performance du convertisseur DC/AC est également analysée dans le cas où  $\eta_{\text{AC/DC}}$  vaut 0,85 au lieu de 0,92. Pour tous ces cas, les résultats présentés en figures 3.16 et 3.17 et détaillés en annexe C.2 sont obtenus.

Lorsque la pression d'injection du  $\text{CO}_2$  est de 5 bar, le flux entrant doit être comprimé avant d'entrer dans l'unité de méthanation afin de garantir une conversion de  $\text{CO}_2$  et une pression en sortie adéquates à notre application. De ce fait, un compresseur est ajouté en entrée mais le travail mécanique associé est négligeable face aux autres dépenses du procédé.

Dans le cas où le SNG est à injecter sur un réseau à plus haute pression, un compresseur est ajouté en sortie de procédé. La puissance mécanique se trouve augmentée de 84 %, respectivement 32 %, si le SNG est comprimé jusqu'à 80 et 16 bar, cela engendrant un échauffement supplémentaire à évacuer, voir figure 3.17.

Il est possible de produire du gaz de type B avec ce procédé en ajoutant de l'azote capturé dans l'air ambiant. La teneur finale en  $\text{N}_2$  du SNG est de 8,2 %. La quantité d'azote

### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

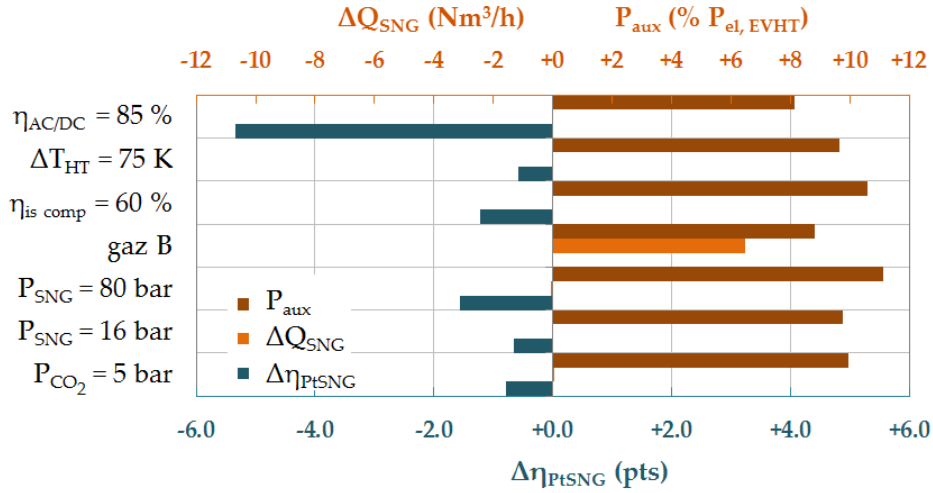


FIGURE 3.16 – Effets significatifs de la variation des paramètres externes et des conditions aux limites sur les marqueurs de performances du procédé.

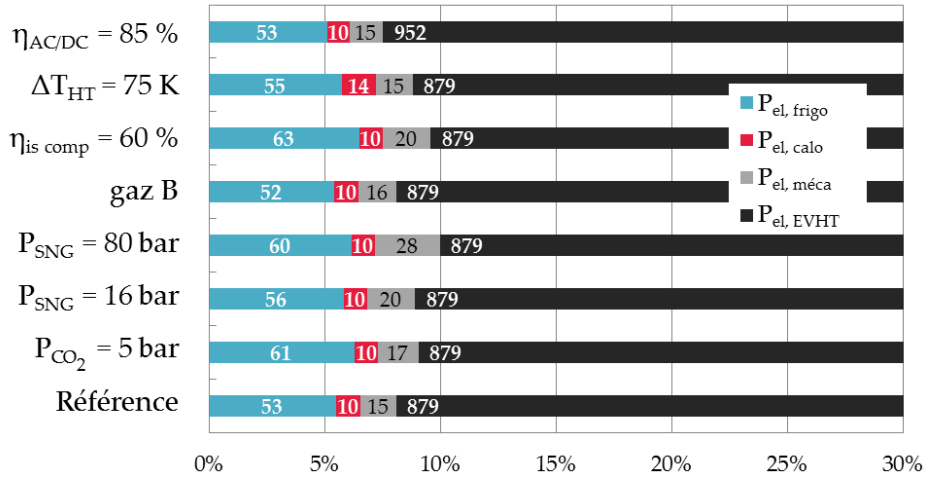


FIGURE 3.17 – Modification de la répartition de la consommation d'électricité selon les paramètres externes et des conditions aux limites sur les marqueurs de performances du procédé.

requis étant peu importante, le coût énergétique de l'unité de séparation de l'air n'est pas manifeste. Cet azote permet de diminuer le PCS volumique du gaz, tout en augmentant sa densité. Cette dilution augmente artificiellement le volume de SNG produit et fait décroître  $\kappa$ , et la qualité du gaz étant inférieure, l'efficacité du procédé est conservée.

Si des compresseurs moins performants sont utilisés, alors la part de la consommation mécanique augmente passant de 1,57 % à 2,05 % de la facture électrique du procédé. Ici également, ces compressions dégagent de la chaleur, donc le besoin en frigories augmente. Globalement, la puissance consommée par les auxiliaires est accrue et l'indicateur  $\kappa$  vaut 14,5 kWh/Nm<sup>3</sup><sub>SNG</sub>, l'efficacité du procédé étant de 74,5 %.

La valeur du pincement à haute température n'a pas d'influence significative sur les différents marqueurs choisis. Par contre, la surface des échangeurs, et donc leur coût, seront impactés. Quant à l'influence de l'efficacité du convertisseur AC/DC, on remarque que lorsqu'elle décroît, la consommation électrique totale du procédé augmente de 7,6 %, uniquement à cause de l'augmentation de la consommation électrique alimentant l'électrolyseur. Cela en-

gendre une diminution artificielle de  $P_{\text{aux}}$  pour atteindre 8,15 % de  $P_{\text{el, EVHT}}$  et également une augmentation du coût électrique  $\kappa$  du volume de SNG produit valant 15,3 kW h/Nm<sup>3</sup><sub>SNG</sub>. L'efficacité décroît de 5,3 points.

### 3.10 Conclusion

Le procédé Power-to-SNG a été énergétiquement évalué par simulation dans ce chapitre impliquant comme travail préliminaire la description détaillée des différentes unités identifiées comme indispensables pour la production de SNG. De plus, du fait d'exigences fortes sur la qualité du gaz pour l'injection, une unité supplémentaire de mise aux spécifications est nécessaire. Ces unités, une fois décrites, ont été modélisées puis associées pour former le procédé Power-to-SNG. La simulation du cas de référence montre une forte efficacité atteignant 75,8 % dans le cas de référence, cela étant entre 8 et 14 points supérieur à l'efficacité des procédés incluant l'électrolyse alcaline. Cette dernière a été annoncée à 68 % et 62 % dans les procédés à basse température (Zuberbühler et Specht, 2013; Benjaminsson *et al.*, 2013). Les désavantages de l'opération à basse température, avec notamment la technologie de l'électrolyse alcaline, sont l'utilisation de l'eau sous forme liquide ce qui est défavorable au rendement de l'unité d'électrolyse et la non utilisation de la chaleur produite par l'étage de méthanation à l'intérieur du procédé. Dans notre cas, la chaleur récupérée entre 820 et 573 K lors de la méthanation est évaluée à 144 kW<sub>th</sub>, ce qui représente 92 % du besoin de la vaporisation de l'eau alimentant l'électrolyseur, les 8 % restant étant intégralement fournis par d'autres flux du procédé entre 485 K et 573 K.

Les différentes analyses de sensibilité menées d'une part sur l'influence des points de fonctionnement des unités d'électrolyse et de méthanation puis sur les paramètres externes aux points de fonctionnement des unités et sur les conditions aux limites du procédé montrent que la modification des points de fonctionnement des unités implique des variations sur le coût énergétique du volume de SNG produit, sur la quantité de SNG produit pour une taille de procédé donnée et sur la taille du générateur de vapeur. Dans le cas de référence, le couple  $Q_{\text{SNG}}$  et  $\eta_{\text{PtSNG}}$  est maximal en comparaison des autres cas évalués. Une possible stratégie de variation de charge a été identifiée, pouvant être mise en place par variation de la température d'électrolyse, en supposant que ces variations de température ne soient pas incompatibles avec les contraintes assurant une longue durée de vie de l'électrolyseur. Nous avons également mis en évidence l'influence de la valeur de SC : il est préférable énergétiquement d'opérer avec de fortes valeurs, cela conduisant à une diminution des volumes de vapeur et de gaz dans le procédé. Il faut cependant noter que cet effet observé est à pondérer avec le point initial de fonctionnement choisi, les résultats du chapitre 2 ayant montré que l'effet de SC diminue avec le temps d'utilisation de la cellule. La variation des points de fonctionnement de l'unité de méthanation n'influence pas significativement le volume de SNG produit ni l'efficacité du procédé mais la température maximale du lit catalytique et donc sans doute la durée de vie du catalyseur.

Il est important de souligner que le procédé développé ici ne considère pas la possibilité d'une recirculation directe des gaz cathodiques de sortie vers l'entrée de l'électrolyseur, cela permettant d'augmenter le taux de conversion de la vapeur global de l'unité EVHT, tout en diminuant le taux de conversion SC effectif dans les cellules. Cette solution nécessite la mise en place d'une boucle de recirculation de gaz à 1073 K et sous pression et requiert un modèle cinétique décrivant les cellules électrochimiques prenant en compte une composition cathodique H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O différente de 10/90. Il serait intéressant d'investiguer la faisabilité technique

### 3. Procédé Power-to-SNG par électrolyse de la vapeur d'eau

ainsi que les conséquences énergétiques d'une telle boucle de recyclage sur les performances instantanées et sur la durée de vie des cellules électrochimiques.

Enfin, dans la dernière analyse de sensibilité portant sur les paramètres étudiés influençant uniquement la puissance consommée par les auxiliaires du procédé, l'effet sur les performances globales du procédé est moindre que ceux observés précédemment même s'il a été montré que le rendement du convertisseur électrique avait une forte influence sur l'efficacité du procédé. Le procédé mis en place peut produire soit du gaz de type H, soit du gaz de type B et ce avec la même efficacité énergétique. Rajouter une étape de compression finale pour injecter le SNG produit sur un réseau à plus haute pression que le réseau de distribution ne semble pas énergétiquement pénalisant dans cette approche.

# 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de H<sub>2</sub>

## 4.1 Objectifs du procédé et de la simulation

Un des objectifs des présents travaux étant de proposer un procédé réversible de stockage et déstockage de l'énergie électrique sous forme de gaz naturel, nous allons mettre en place dans cette partie le procédé de référence réalisant l'étape de déstockage. L'hypothèse de réversibilité conduit à utiliser l'électrolyseur comme pile à combustible, cette dernière étant alimentée par l'oxygène produit lors de l'utilisation du procédé Power-to-SNG. L'étude bibliographique des procédés de production d'électricité à partir de gaz naturel menée dans le chapitre 1 a mis en évidence les grandes unités requises dans des procédés Gas-to-Power incluant des piles à combustible de type SOFC. Ces unités sont une étape de reformage permettant de dégrader le méthane contenu dans le gaz naturel en CO et H<sub>2</sub> pour alimenter la pile à combustible, le captage du CO<sub>2</sub> et afin de maximiser la production électrique, la valorisation de la chaleur par turbinage des gaz. Nous choisissons ici d'alimenter la pile à combustible avec un flux ne contenant aucune espèce carbonée pour deux raisons. La première est qu'une alimentation décarbonée permettra d'inverser le fonctionnement de la pile à combustible en électrolyseur plus facilement, ce dernier fonctionnant uniquement sous vapeur et H<sub>2</sub> dans le procédé Power-to-SNG. Deuxièmement, ce type d'alimentation permet d'éviter toute la problématique du dépôt de carbone solide sur les sites électrocatalytiques des cellules électrochimiques venant possiblement accroître la vitesse de dégradation de la production électrochimique. Par conséquent, le procédé mis en place devra, à partir de gaz naturel, produire de l'hydrogène pour alimenter la pile à combustible, intégrer une solution de captage du CO<sub>2</sub> et produire de l'énergie électrique avec la plus forte efficacité possible.

Comme pour le procédé Power-to-SNG, le logiciel ProSimPlus 3<sup>TM</sup> nous permet de mettre en place et de simuler le procédé de référence qui sera alors énergétiquement qualifié. L'influence des points de fonctionnement de l'unité de production de l'hydrogène et de l'unité de production d'électricité sera étudiée à travers deux analyses de sensibilité. Une troisième analyse permettra d'évaluer l'influence des hypothèses qualifiant les performances des composants du procédé. Enfin, l'influence de l'architecture du module de pile à combustible sera examinée dans une dernière étude.



## 4.2 Description du procédé

### 4.2.1 Périmètre de simulation

Le procédé de déstockage, schématiquement représenté en figure 4.1, comporte trois unités principales.

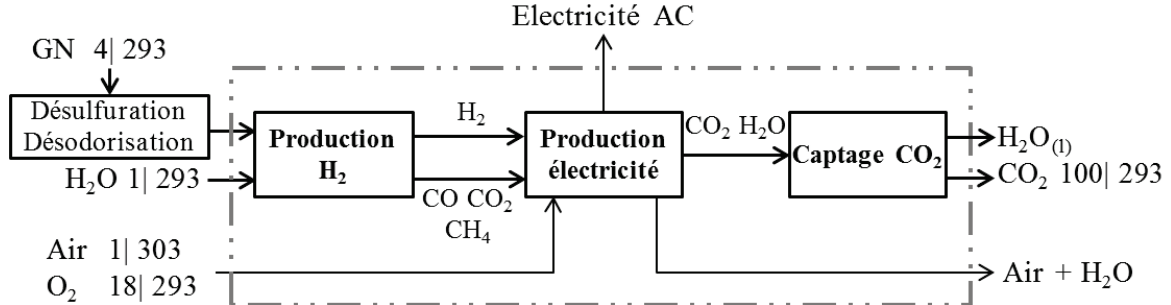


FIGURE 4.1 – Périmètre de simulation du procédé de déstockage du cas de référence, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K).

La première est l'unité de production de  $H_2$ . Elle vise à produire un flux de  $H_2$  par vaporeformage du gaz naturel, le flux d'espèces carbonées résultant étant également utilisé dans le procédé. Ensuite, le flux de  $H_2$  alimente la pile à combustible située dans l'unité de production électricité, également alimentée par un flux d'air enrichi en  $O_2$ , ce dernier étant issu du stock produit lors de l'utilisation du procédé Power-to-SNG. Dans cette unité, l'énergie chimique de  $H_2$  et  $O_2$  est convertie en électricité, en chaleur et en  $H_2O$  dans la pile à combustible. Afin d'augmenter la production électrique, les gaz cathodique et anodique sortant chauds et en pression de la pile à combustible sont turbinés dans des cycles adaptés. Enfin, l'effluent sortant de l'unité de production d'électricité contenant  $CO_2$  et  $H_2O$  est traité afin de produire du  $CO_2$  sous forme supercritique avec une charge résiduelle en  $H_2O$  inférieure à 20 ppm. Cette limite est choisie afin d'éviter la formation d'hydrates lors du stockage de  $CO_2$  (Amann, 2007). Le  $CO_2$  ainsi produit sera utilisé pour alimenter l'unité de méthanation du procédé de Power-to-SNG.

Par principe de conception, on veillera dans ce procédé à ne jamais obtenir le  $CO_2$  fortement dilué, notamment dans de l'azote, cela permettant de faciliter son captage et de minimiser la facture énergétique et économique. Par conséquent, toute combustion d'espèces carbonées dans l'air est proscrite. L'oxygène pur produit et conditionné dans le procédé Power-to-SNG sera utilisé dans cet objectif.

### 4.2.2 Description des unités élémentaires

#### 4.2.2.1 Unité de production de $H_2$ à partir de gaz naturel

L'unité de production de  $H_2$  est représentée en figure 4.2. On choisit de produire l'hydrogène alimentant la pile à combustible par vaporeformage du gaz naturel puisqu'il s'agit du procédé produisant la plus grande quantité de  $H_2$  par volume de gaz naturel consommé. Cette unité comporte quatre grandes parties. La première consiste au conditionnement des réactifs avec la génération de vapeur sous pression et la compression et mise en température du gaz naturel. Vient ensuite le vaporeformage où le  $CH_4$  est converti en  $CO$  et  $CO_2$  par les réactions de vaporeformage R 1.9 et R 1.10 précédemment présentées dans le chapitre 1. Cette étape a lieu à température élevée dans le vaporeformeur maintenu isotherme

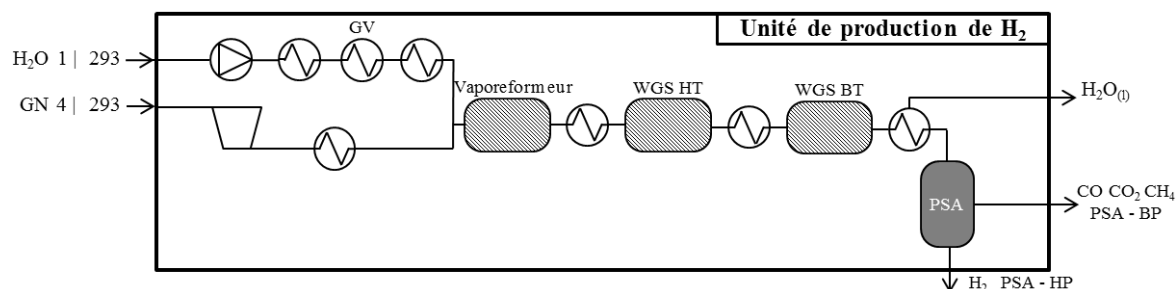


FIGURE 4.2 – Unité de production de  $H_2$  par vaporeformage, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K).

et fonctionnant à environ 17 bar. Le mélange en sortie du vaporeformeur contenant une forte proportion de CO et  $H_2O$  est envoyé vers la troisième partie de l'unité où le mélange CO et  $H_2O$  devient  $H_2$  et  $CO_2$  par la réaction de gaz à l'eau Water Gas Shift. Pour ce faire, le gaz traverse d'abord un réacteur WGS fonctionnant à haute température puis il est refroidi pour entrer dans le réacteur WGS à basse température pour augmenter la proportion de  $H_2$ . Le gaz sortant est alors riche en  $H_2$  et  $CO_2$  mais contient une part résiduelle de CO,  $CH_4$  et  $H_2O$ . La dernière partie de cette unité permet d'isoler  $H_2$  en recourant à un étage de Pressure Swing Adsorption PSA. Pour récupérer le maximum de  $H_2$  pur, le gaz alimentant cette unité doit être aux alentours de 320 K, 15 bar. Dans ces conditions, une partie de l'eau est éliminée par condensation en amont du PSA. De par son fonctionnement (voir chapitre 1), les espèces comme CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $CH_4$  sont restituées dans le procédé à la pression de régénération de l'adsorbant valant quelques bars, alors que  $H_2$  est délivré à la pression d'adsorption, généralement supérieure à 10 bar.

#### 4.2.2.2 Unité de production d'électricité

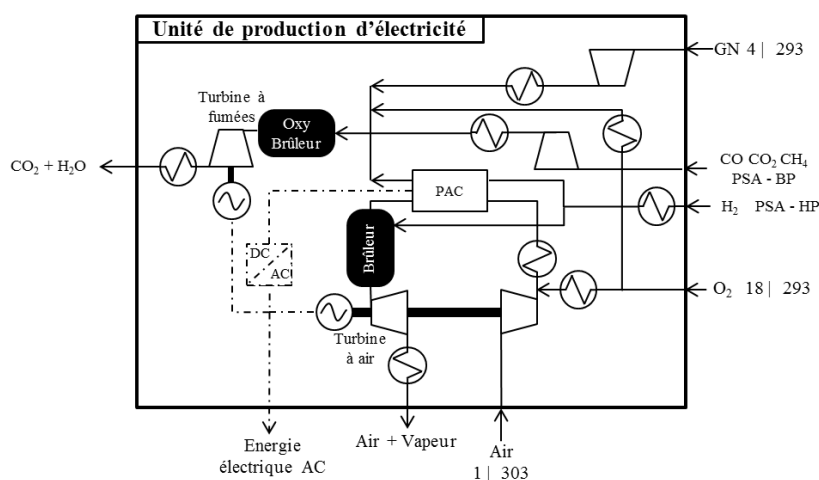


FIGURE 4.3 – Unité de production d'électricité, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K).

L'unité de production d'énergie électrique est décrite par la figure 4.3. Le flux de  $H_2$  issu du PSA de l'unité de production de  $H_2$  est préchauffé avant d'alimenter les empilements de la pile à combustible. Une partie de ce flux de  $H_2$  est également utilisée pour alimenter le brûleur situé dans la boucle d'air et assurant la surchauffe de l'air avant la détente. La boucle d'air

#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de $H_2$

est requise à la fois pour évacuer la chaleur produite par la réaction d'électrocombustion dans la pile à combustible et aussi pour apporter l'oxygène nécessaire à cette même réaction. L'air atmosphérique alimentant la boucle est comprimé de façon à alimenter la pile à combustible à la même pression que le flux de  $H_2$ , soit environ 14 bar. Du fait des niveaux de pression mis en jeu dans cette application, il est choisi d'utiliser un compresseur à quatre étages avec refroidissement intermédiaire. L'air est ensuite enrichi de la quantité stoechiométrique d'oxygène nécessaire à la réaction d'oxydation de  $H_2$ , puis il est mis à la température de fonctionnement de la pile à combustible. L'oxygène requis est puisé dans le stock de  $O_2$  produit lors de l'utilisation du procédé Power-to-SNG. En sortant de la pile à combustible, l'air est à la température et à la pression de fonctionnement de cette dernière. Pour valoriser au mieux ces énergies thermique et mécanique, l'air est surchauffé par combustion de  $H_2$  avant d'être détendu dans la turbine à air. Il est ensuite refroidi pour restituer la chaleur nécessaire au procédé. L'air est donc restitué à l'atmosphère avec une température supérieure à 303 K, cela étant permis par l'absence de recirculation de l'air cathodique. Du fait des objectifs de captage du  $CO_2$ , le combustible utilisé pour la surchauffe doit être décarboné, d'où l'utilisation de  $H_2$  pour cette étape, le gaz de sortie contenant ainsi uniquement de l'air et de la vapeur.

Concernant le flux de  $H_2$  principal, il est converti dans la pile à combustible en un mélange de vapeur et de  $H_2$  résiduel. Afin de valoriser toutes les espèces combustibles, ce gaz est mélangé aux gaz sortant du PSA préalablement remis en pression. Le mélange obtenu est surchauffé par combustion sous  $O_2$  dans l'oxy-brûleur pour atteindre la température d'entrée de la turbine à fumées. Dans le cas où il n'y aurait pas assez d'espèces combustibles, la quantité nécessaire de gaz naturel est ajoutée jusqu'à atteindre la température souhaitée. Les fumées sous pression contenant uniquement  $CO_2$  et  $H_2O$  sont alors détendues à 2 bar environ puis refroidies.

##### 4.2.2.3 Unité de captage du $CO_2$

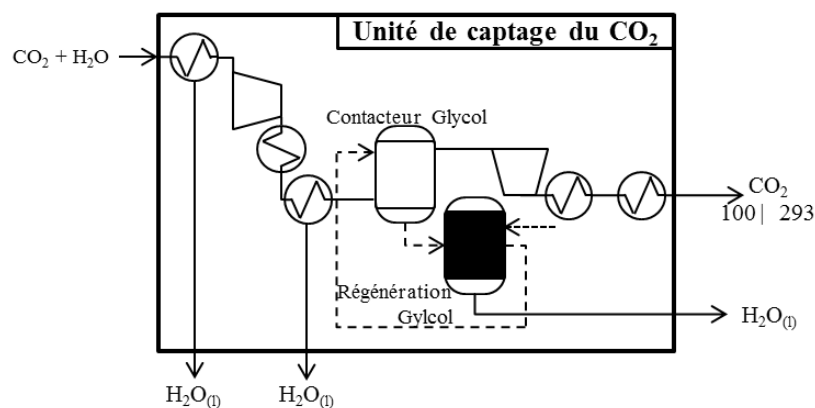


FIGURE 4.4 – Unité de captage du  $CO_2$ , pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K).

Les fumées riches en  $CO_2$  sont envoyées vers l'unité de captage du  $CO_2$  illustrée en figure 4.4 qui va permettre de déshydrater les fumées pour isoler le  $CO_2$ . L'objectif est de produire du  $CO_2$  à 100 bar avec une teneur maximale en  $H_2O$  de 20 ppm. Pour obtenir une telle qualité, on fait appel à une unité de déshydratation avec du Tri-Ethylène Glycol (TEG). Le point de fonctionnement typique de ce type d'unité est une pression de 40 bar et une température de 288 K. De ce fait, les fumées sont refroidies puis comprimées avant

d'être refroidies à nouveau pour atteindre ce niveau de pression et température. Lors de ces étapes, l'eau partiellement condensée est retirée. Les fumées sont asséchées jusqu'au niveau souhaité dans le contacteur alimenté par du TEG. Le flux de  $\text{CO}_2$  sortant est comprimé jusqu'à 100 bar puis refroidi à 293 K.

### 4.3 Modélisation du procédé

De façon identique à ce qui a été défini dans le procédé de stockage Power-to-SNG, les cascades d'échangeurs sont mises en place avec les mêmes règles que celles utilisées tout au long de ses travaux, à savoir : dans le cas où la température maximale au sein de l'échangeur est inférieure ou égale à 873 K, l'écart de température entrée-sortie de l'échangeur est fixé à 150 K, alors qu'il est abaissé à 100 K pour des températures supérieures. Cette règle permet de déterminer le nombre d'échangeurs requis. Il est considéré que chaque échangeur engendre une perte de charge de 0,2 bar, cela permettant d'estimer la perte de charge associée aux mises en température des fluides. Il est à noter que sur toutes les représentations de procédés de ce chapitre et ceci pour améliorer la clarté, une cascade d'échangeurs où le fluide ne change pas d'état physique est représentée par un seul échangeur.

#### 4.3.1 Unité de production de $\text{H}_2$

Nous avons vu que les lois cinétiques des réactions R 1.9 et R 1.10 de vaporeformage proposées par Xu et Froment (1989) et largement utilisées et vérifiées par la communauté scientifique comportent au dénominateur le facteur DEN relatif à l'adsorption de espèces sur les sites catalytiques dont l'expression est rappelée dans l'équation 4.1.

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{ads CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{ads H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{ads CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{ads H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \quad (4.1)$$

Malheureusement, l'allure générale de la vitesse de réaction proposée par défaut dans ProSimPlus 3<sup>TM</sup> (voir chapitre 3) ne permet pas de prendre en compte une double action d'une des espèces avec des ordres différents comme c'est le cas pour  $\text{H}_2$  dans cette expression, ni de faire intervenir un ratio de pressions en facteur d'un terme d'adsorption  $K_{\text{ads } i}$ . De plus, un court calcul effectué avec les conditions gazeuses observées en entrée du réacteur de vaporeformage ou avec les conditions obtenues à l'équilibre chimique montre que le terme  $K_{\text{ads H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$  n'est pas négligeable devant les autres termes de la somme. L'utilisation de ProSimPlus 3<sup>TM</sup> est incompatible avec l'utilisation de lois cinétiques ayant cette forme. Des réacteurs équilibrés seront utilisés pour modéliser le vaporeformage et les réacteurs de WGS HT et BT dans le procédé complet.

Afin de maximiser la production de  $\text{H}_2$  dans ces trois réacteurs, le vaporeformage est mené à 1173 K et à 17,7 bar, le réacteur étant alimenté avec un gaz de ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  valant 2,7, ratio préconisé dans la littérature pour éviter le dépôt de carbone (Giroudière *et al.*, 2010). Le réacteur est supposé isotherme et l'apport de chaleur nécessaire à la compensation de l'endothermicité de la réaction de vaporeformage est assuré par l'oxy-brûleur, comme dans le cas du procédé HyGenSys<sup>TM</sup> (Giroudière *et al.*, 2010; Giroudière et Le Gall, 2012).

Dans ces conditions, 92,1 % du  $\text{CH}_4$  entrant est converti et le gaz sortant de vaporeformeur contient 54 % de  $\text{H}_2$ , 27 % de  $\text{H}_2\text{O}$ , 12 % de  $\text{CO}$ , 4,8 % de  $\text{CO}_2$  et 1,4 % de  $\text{CH}_4$ . Afin de réduire les fractions de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et d'augmenter la quantité  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$ , le gaz refroidi à 623 K alimente le réacteur WGS HT fonctionnant à haute température (623 K), puis il est refroidi à nouveau pour alimenter le réacteur WGS BT fonctionnant à basse température (473 K). Les catalyseurs utilisés dans ces réacteurs étant inertes au  $\text{CH}_4$ , seule la

réaction de WGS est mise en jeu. Dans cette application, deux réacteurs sont utilisés, le premier favorise la cinétique de la réaction du fait de sa température de fonctionnement et le second vise plutôt à avoir un état d'équilibre où la fraction molaire de  $H_2$  est importante, favorisé thermodynamiquement à basse température, la pression n'ayant pas d'influence sur l'état d'équilibre dans ce cas. La composition de sortie du réacteur WGS BT est 66 % de  $H_2$ , 15,7 % de  $H_2O$ , 16,5 % de  $CO_2$ , 0,3 % de  $CO$  et 1,4 % de  $CH_4$ . Cette unité permet de produire au total 3,68 moles de  $H_2$  par mole de  $CH_4$  entrant, la stœchiométrie de la réaction de vaporeformage étant 4. Par défaut, chacun des trois réacteurs engendrent une perte de charge de 0,5 bar, soit environ 3 % de la pression du flux gazeux entrant (Park *et al.*, 2011).

Une fois l'hydrogène produit, il est envoyé vers le PSA pour l'isoler du reste du flux. Du fait des conditions d'entrée requises pour ce composant, le flux est d'abord refroidi à 323 K. À cette température 95 % de l'eau est condensée et retirée, conduisant à une composition en  $H_2$  de 77 % en entrée du PSA. On suppose ici que le ratio  $P_{\text{adsorption}}/P_{\text{régénération}}$  vaut 7,5 ce qui est dans la gamme de 3,5 - 20 typiquement prescrite et que le taux de récupération de  $H_2$  est de 80 %, supposé pur dans ces conditions (de Souza, 2009a). La pression de sortie de  $H_2$  est de 15 bar et le flux produit est utilisé pour alimenter la pile à combustible. Les espèces adsorbées ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $CH_4$ ) sont relarguées par le PSA à 2 bar et sont envoyées vers l'unité de production d'électricité.

### 4.3.2 Unité de production d'électricité

#### 4.3.2.1 Modélisation de la pile à combustible

Le modèle de la pile à combustible, élément important de cette unité, suit la même logique et la même architecture que le modèle de l'électrolyseur précédemment mis en place (voir chapitre 3). On considère que la tension opératoire est connue et fixe. Les valeurs possibles sont  $U_{\text{op}} = 0,80$  et  $0,90$  V. On notera cependant que, quelle que soit la tension appliquée en mode pile à combustible, le réacteur électrochimique est exothermique. Ainsi, l'écart de température entrée - sortie de la pile à combustible est à considérer, à la différence du modèle mis en place pour l'électrolyseur. Cet écart est relié au gradient thermique longitudinal acceptable par la cellule, élément qui a été discuté dans le chapitre 1. Le caloporteur permettant l'évacuation de la chaleur produite par la réaction est majoritairement l'air de balayage à la cathode.

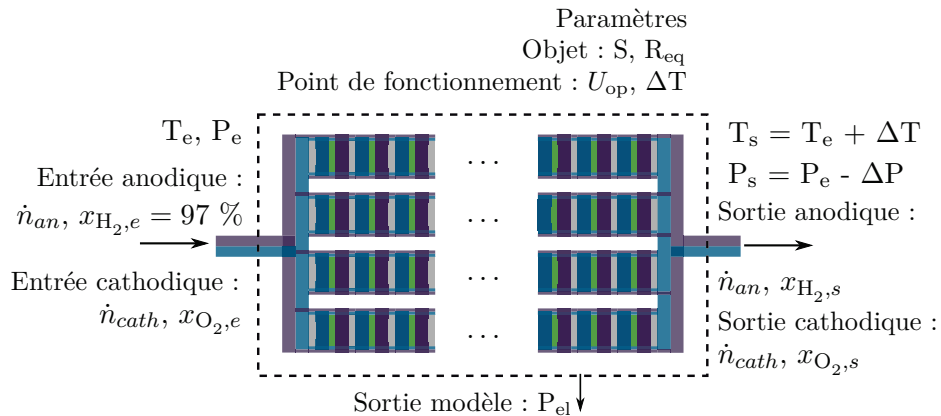


FIGURE 4.5 – Volume de contrôle et conditions aux limites pour la modélisation de la pile à combustible.

On effectue sur le volume de contrôle représenté en pointillé sur la figure 4.5 les bilans de matière et d'énergie, ces derniers étant semblables à ce qui a été développé pour la modélisation de l'électrolyseur. La perte de charge est environ égale à 0,2 bar, comme dans la modélisation de l'électrolyseur.

**Bilan d'énergie** Le bilan d'énergie est basé sur le bilan enthalpique des gaz et l'échange d'énergie sous forme électrique. De la même façon que ce qui a été déterminé pour l'électrolyseur et en conservant les termes où intervient l'écart de température  $\Delta T$ , le bilan enthalpique sur les gaz entrant et quittant le volume de contrôle s'exprime selon l'équation 4.2 :

$$\dot{H}_s - \dot{H}_e = \dot{n}_{H_{2r}} \left( \Delta T \Delta_r C_p(T_m) + \Delta_r H(T_e) \right) + \sum \dot{n}_{i,e} \Delta T C_{p,i}(T_e) \quad (4.2)$$

D'autre part, la conservation de l'énergie dans le volume de contrôle implique l'égalité 4.3, l'accumulation dans le volume considéré étant nulle :

$$\dot{H}_s - \dot{H}_e + P_{el} = 0 \quad (4.3)$$

avec  $P_{el}$  la puissance électrique fournie par la pile à combustible telle que :

$$P_{el} = U_{op} j S = U_{op} \frac{U_{Nernst} - U_{op}}{R_{eq}} S \quad (4.4)$$

Dans le cas où  $\Delta T$  est connu et fixé, alors les équations 4.3 et 4.4 sont utilisées pour déterminer le débit d'air  $\dot{n}_{air,e}$  à la cathode nécessaire pour assurer cette valeur de  $\Delta T$ . On explicite le dernier terme de l'équation 4.2 en 4.5. On considère ici que l'on fournit l'oxygène nécessaire à la réaction  $\dot{n}_{O_2}$  en plus du débit d'air nécessaire à la gestion thermique du réacteur, cet oxygène provenant du procédé de stockage. Ainsi,  $x_{O_2,s} = 0,21$  et  $\dot{n}_{air,e} = \dot{n}_{air,s}$ .

$$\begin{aligned} \sum \dot{n}_{i,e} \Delta T C_{p,i}(T_e) &= \dot{n}_{H_{2,e}} \Delta T C_{p,H_2}(T_e) + \dot{n}_{O_{2,e}} \Delta T C_{p,O_2}(T_e) \\ &+ \dot{n}_{H_2O,e} \Delta T C_{p,H_2O}(T_e) + \dot{n}_{air,e} \Delta T C_{p,air}(T_e) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Pour simplifier l'écriture, nous définissons  $\Lambda$  tel que :

$$\Lambda = \dot{n}_{H_{2,e}} \Delta T C_{p,H_2}(T_e) + \dot{n}_{O_{2,e}} \Delta T C_{p,O_2}(T_e) + \dot{n}_{H_2O,e} \Delta T C_{p,H_2O}(T_e) \quad (4.6)$$

Le débit d'air de balayage requis pour assurer la valeur de  $\Delta T$  choisie à la tension opératoire  $U_{op}$  est déterminé avec l'expression suivante :

$$\dot{n}_{air,e} = \frac{U_{op} S (U_{op} - U_{Nernst}) / R_{eq} - \dot{n}_{H_{2r}} \left( \Delta T \Delta_r C_p(T_m) + \Delta_r H(T_e) \right) - \Lambda}{\Delta T C_{p,air}(T_e)} \quad (4.7)$$

#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de H<sub>2</sub>

**Loi cinétique** La quantité de H<sub>2</sub> consommée dans le réacteur est liée à la densité de courant par la loi de Faraday  $\dot{n}_{\text{H}_2,r} = jS/2\mathcal{F}$ . La valeur de la densité de courant  $j$  est obtenue avec l'expression de  $R_{\text{eq}}$  suivante, selon la température et la tension opératoire :

$$R_{\text{eq}} = \frac{40778,5 (U_{\text{Nernst}} - U_{\text{op}})}{2\mathcal{F}x_{\text{H}_2,e}} \left(1 + \frac{29,33}{\dot{n}_{\text{an}}}\right) \quad \text{à } 1073 \text{ K, } 0,8 \text{ V, air côté O}_2 \quad (4.8a)$$

$$R_{\text{eq}} = \frac{21913,6 (U_{\text{Nernst}} - U_{\text{op}})}{2\mathcal{F}x_{\text{H}_2,e}} \left(1 + \frac{55,13}{\dot{n}_{\text{an}}}\right) \quad \text{à } 1073 \text{ K, } 0,8 \text{ V, O}_2 \text{ côté O}_2 \quad (4.8b)$$

$$R_{\text{eq}} = \frac{89539,0 (U_{\text{Nernst}} - U_{\text{op}})}{2\mathcal{F}x_{\text{H}_2,e}} \left(1 + \frac{21,50}{\dot{n}_{\text{an}}}\right) \quad \text{à } 1073 \text{ K, } 0,9 \text{ V, air côté O}_2 \quad (4.8c)$$

$$R_{\text{eq}} = \frac{98780,0 (U_{\text{Nernst}} - U_{\text{op}})}{2\mathcal{F}x_{\text{H}_2,e}} \left(1 + \frac{10,55}{\dot{n}_{\text{an}}}\right) \quad \text{à } 973 \text{ K, } 0,8 \text{ V, air côté O}_2 \quad (4.8d)$$

On détermine alors la fraction de O<sub>2</sub> à la cathode en entrée avec l'expression 4.9 dans le cas d'un balayage à l'air :

$$x_{\text{O}_2,e} = \frac{0,21 \dot{n}_{\text{air},e} + \dot{n}_{\text{O}_2}}{\dot{n}_{\text{air},e} + \dot{n}_{\text{O}_2}} \quad (4.9)$$

La quantité stœchiométrique de O<sub>2</sub>  $\dot{n}_{\text{O}_2}$  nécessaire à la réaction est connue. Comme la quantité d'air de balayage est fonction de  $\Delta T$  et donc a priori inconnue, une première valeur de  $x_{\text{O}_2,0}$  est supposée et le calcul de  $\dot{n}_{\text{air},e}$  est réitéré tant que l'écart relatif entre  $x_{\text{O}_2,0}$  et  $x_{\text{O}_2,e}$  est supérieur à 0,1 %. Numériquement, la valeur de  $x_{\text{O}_2,e}$  obtenue après convergence vaut 0,224, soit un écart de 7 % avec la teneur naturelle en O<sub>2</sub> de l'air.

Dans le cas où on souhaiterait étudier l'influence de la composition cathodique avec des compositions en O<sub>2</sub> intermédiaires à 21 % et 100 %, on propose dans une première approche d'obtenir les deux coefficients de la loi de  $R_{\text{eq}}$  par interpolation linéaire. On obtient par exemple l'expression 4.10 pour un flux cathodique composé à 50 % de O<sub>2</sub> et 50 % de N<sub>2</sub>.

$$R_{\text{eq}} = \frac{33853,4 (U_{\text{Nernst}} - U_{\text{op}})}{2\mathcal{F}x_{\text{H}_2,e}} \left(1 + \frac{38,80}{\dot{n}_{\text{an}}}\right) \quad \text{à } 1073 \text{ K, } U_{\text{op}} = 0,8 \text{ V} \quad (4.10)$$

**Corrections apportées à la loi cinétique** Les conditions d'applications des lois de détermination de  $R_{\text{eq}}$  sont une température de 1073 K ou 973 K, une composition d'entrée anodique H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O égale à 97/3 et une fraction de O<sub>2</sub> connue côté cathodique. Ces lois ont été obtenues pour une pression opératoire égale à l'atmosphère. Cependant, comme la pile à combustible modélisée ici fonctionnera à une pression supérieure à l'atmosphère, une correction de l'effet de la pression est ajoutée. Cet effet est calculé à partir de données expérimentales proposées dans la littérature par Henke *et al.* (2012) et présentées dans le chapitre 1. Pour les mêmes raisons que dans la modélisation de l'électrolyseur, cette expression est appliquée pour des pressions opératoires inférieures ou égales à 10 bar. Au delà, cette formule est appliquée avec  $P = 10$  bar afin de limiter le phénomène d'amélioration des performances.

$$R_{\text{eq}}(P) = R_{\text{eq}}(P^0) \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-0,16} \quad (4.11)$$

On considère également la présence des plaques d'interconnexion avec un terme fixe s'ajoutant à  $R_{\text{eq}}$  évalué à 0,034  $\Omega \text{ cm}^2$  par cellule (Petitjean *et al.*, 2011).

#### 4.3.2.2 Valorisation de la chaleur

Une fraction de l'hydrogène alimentant la pile à combustible est utilisée pour surchauffer l'air chaud sortant de la cathode. Le brûleur est modélisé par un réacteur équilibré adiabatique, le calcul de l'équilibre étant effectué par minimisation de l'énergie de Gibbs. Le flux d'air chaud est détendu de 13,7 à 2 bar dans la turbine à air dont on suppose que l'efficacité isentropique est 85 %. La température d'entrée de turbine est fixée à 1423 K.

Concernant la sortie anodique de la pile à combustible, le gaz, riche en vapeur, alimente l'oxy-brûleur. Ce dernier est aussi alimenté par la sortie basse pression du PSA remise en pression et préchauffée. L'oxygène produit par le procédé de stockage est utilisé pour assurer cette oxy-combustion. La température d'entrée de turbine à fumées est fixée à 1523 K. Le combustible injecté jusque-là dans l'oxy-brûleur ne suffit pas pour atteindre cette température, et donc du gaz naturel est injecté dans cet objectif. Les fumées contenant 72 % de  $H_2O$  et 28 % de  $CO_2$  sont alors détendues de 13,7 à 2,4 avant d'être refroidies jusqu'à 293 K. À cette température, 99 % de l'eau devenue liquide est retirée. Le réseau d'échangeurs de cette unité est dimensionné avec les mêmes hypothèses que celles utilisées tout au long de ces travaux.

#### 4.3.3 Unité de captage du $CO_2$

Les fumées riches en  $CO_2$  issues de l'oxy-brûleur et partiellement déshydratées sont comprimées jusqu'à 40 bar puis refroidies à 288 K pour alimenter le contacteur au TEG. Dans ce contacteur, modélisé par une colonne d'absorption, 98 % de l'eau sont retirés et la teneur en  $H_2O$  passe de 971 ppm à 18 ppm. Le flux de  $CO_2$  issu du contacteur est comprimé jusqu'à 100 bar puis mis à 293 K. La pureté du TEG alimentant le contacteur est de 98,7 %. Le TEG chargé en eau est détendu puis réchauffé pour être régénéré dans le module de strippage. Le TEG régénéré est mis en température et comprimé pour alimenter à nouveau le contacteur.

#### 4.3.4 Production des utilités chaude et froide

Pour refroidir les divers flux et notamment l'air entre les étages de compression, on suppose une source froide d'eau à 293 K s'échauffant jusqu'à 303 K. Pour les besoins en froid à une température inférieure à 303 K, on utilise un groupe frigorifique alimenté par de l'air ambiant supposé à 303 K. L'efficacité entre énergie électrique consommée et énergie thermique captée est évaluée à 3,1 par le module de groupe frigorifique de ProSimPlus 3<sup>TM</sup>. Le froid est produit à 275 K.

Le présent procédé visant la production d'énergie électrique à partir de gaz naturel et du fait de la présence de l'oxy-brûleur, on injectera dans ce dernier autant de gaz naturel et d'oxygène que nécessaires pour fournir la chaleur requise dans procédé.

Le procédé mis en place ici fait intervenir un compromis. De la chaleur est produite entre 1073 K et 1173 K dans la pile à combustible et il peut être avantageux de l'utiliser pour le vaporeformage avec comme résultat une température de vaporeformage limitée à 1123 K à cause du pincement de 50 K retenu pour ce niveau de température. La production de  $H_2$  par vaporeformage pour alimenter la pile à combustible est alors diminuée à cause d'une température opératoire plus basse. De plus, du fait de l'utilisation de la chaleur à haute température pour le vaporeformage, la quantité disponible pour assurer la surchauffe des gaz en amont des turbines est moindre et la mise en place de ces cycles de valorisation perd en légitimité. Cette solution a été investiguée mais au regard des premiers résultats, elle n'a pas été retenue.



#### 4.4 Hypothèses générales de simulation

La simulation du procédé Gas-to-Power proposé et développé dans ce chapitre vise à déterminer la consommation de gaz naturel pour une quantité d'énergie électrique produite. On s'attachera également à identifier les zones de pertes énergétiques. Les points de fonctionnement des unités du procédé seront détaillés. Comme pour le procédé Power-to-SNG, la surface électrochimiquement active considérée vaut 25 m<sup>2</sup> et les empilements intègrent les mêmes cellules que précédemment. L'architecture générale du modèle est représentée en figure 4.6.

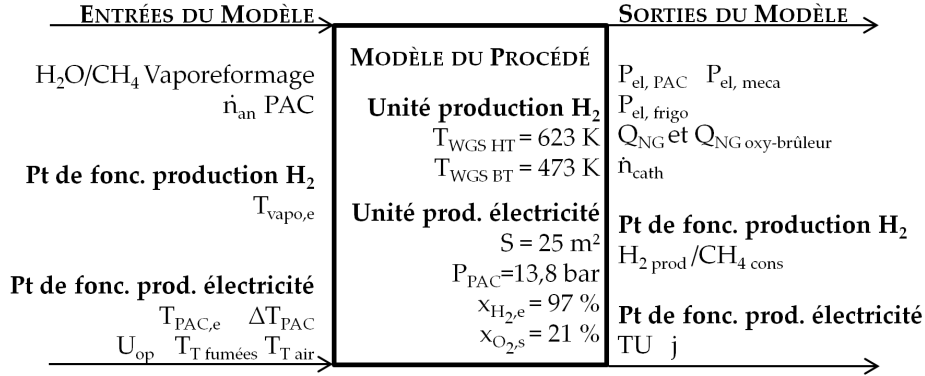


FIGURE 4.6 – Modélisation du procédé Gas-to-Power, entrées et sorties du modèle.

##### 4.4.1 Efficacité maximale du procédé Gas-to-Power et rendement

Pour déterminer le rendement du procédé Gas-to-Power, on détermine, comme dans le cas Power-to-SNG, l'efficacité maximale théorique  $\eta_{GtP, max}$ . Cette limite est calculée en considérant le schéma 4.7. On suppose dans ce cas, que seul le CH<sub>4</sub> du gaz naturel est utilisé

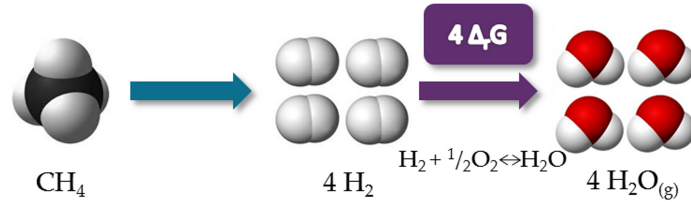


FIGURE 4.7 – Considérations pour le calcul de  $\eta_{GtP, max}$ .

pour former quatre fois plus de H<sub>2</sub>, lui même totalement utilisé dans la pile à combustible à la tension de Nernst, tension où l'efficacité de la réaction électrochimique est maximale. Cette tension correspond à un travail électrique égal à  $\Delta_r G$ , l'enthalpie libre G de la réaction d'oxydation de H<sub>2</sub>. L'expression 4.12 pour calculer  $\eta_{GtP, max}$  est obtenue.

$$\eta_{GtP, max} = \frac{4 \Delta_r G}{PCS_{CH_4}} = 75,8\ \% \quad (4.12)$$

Dans cette approche, l'efficacité maximale du procédé Gas-to-Power est de 76 % sur PCS du gaz naturel consommé. De cette valeur maximale théorique de l'efficacité du procédé Gas-

to-Power, nous pouvons calculer le rendement de l'unité  $\zeta$ , ratio entre l'efficacité du procédé observée et l'efficacité maximale théorique, voir eq. 4.13.

$$\zeta_{\text{GtP}} = \frac{\eta_{\text{GtP}}}{\eta_{\text{GtP}, \text{max}}} \quad (4.13)$$

#### 4.4.2 Hypothèses générales de dimensionnement

Comme pour le procédé Power-to-SNG, les besoins thermiques en utilités chaude et froide sont calculés par la méthode du pincement. Les flux sont intégrés avec les mêmes contraintes sur le pincement et la plage d'application, voir tableau 3.2.

On considère que le rendement électrique des machines de compression est de 0,9, le rendement isentropique  $\eta_{\text{is comp}}$  est pris égal à 0,80 et le rendement mécanique à 0,95. L'efficacité volumétrique de la pompe à eau est fixée à 0,65. Les turbines sont supposées avec un rendement isentropique  $\eta_{\text{is turb}}$  de 0,85 et le générateur associé pour la production de courant alternatif est supposé avec un rendement de 0,95. On considère enfin un convertisseur DC/AC avec une efficacité de 0,95 afin de convertir le courant continu produit par la pile à combustible en courant alternatif. L'ensemble de ces valeurs est classiquement utilisé dans les travaux de simulations de procédés, comme nous avons pu le voir dans l'état de l'art (voir tableau 1.13) précédemment présenté. On peut cependant critiquer ces rendements et efficacités décrivant des objets très performants par rapport aux performances qui seraient obtenues sur des unités réelles. Afin de pouvoir comparer nos résultats sur une base proche de celle utilisée par ailleurs dans la littérature, nous conserverons ce jeu de valeurs et nous étudierons dans l'analyse de sensibilité l'influence de certains de ces paramètres.

L'efficacité énergétique du procédé  $\eta_{\text{GtP}}$  est calculée avec l'expression 4.14. Dans cette expression interviennent la puissance électrique produite par la pile à combustible  $P_{\text{el, PAC}}$  en kW<sub>AC</sub>, la puissance électrique nette produite par énergie mécanique  $P_{\text{el, méca}}$ , la puissance électrique consommée par le groupe frigorifique  $P_{\text{el, frigo}}$  et la puissance PCS<sub>NG</sub> en kWh/Nm<sup>3</sup> contenue dans le débit de gaz consommé  $Q_{\text{NG}}$  en Nm<sup>3</sup>/h par le procédé.

$$\eta_{\text{GtP}} = \frac{P_{\text{el, PAC}} + P_{\text{el, méca}} - P_{\text{el, frigo}}}{Q_{\text{NG}} \text{PCS}_{\text{NG}}} \quad (4.14)$$

On s'intéresse également aux paramètres qualifiant le point de fonctionnement des unités comme la densité de courant, le taux de partage du gaz naturel entre l'alimentation du vaporeformeur de l'unité de production de H<sub>2</sub> et l'alimentation de l'oxy-brûleur de l'unité de production d'électricité, et la proportion de la production d'énergie électrique par la pile à combustible par rapport à la production par turbinage.

L'architecture utilisée par défaut pour la pile à combustible est présentée en figure 4.8a. Elle est semblable à celle utilisée dans le procédé Power-to-SNG : les empilements forment un seul module où toutes les cellules sont alimentées hydrauliquement en parallèle. Une seconde architecture, illustrée en figure 4.8b est envisagée. Dans ce cas, la pile à combustible est dissociée en deux modules identiques. Le gaz combustible, composé principalement de H<sub>2</sub>, les alimente en parallèle alors que le gaz cathodique composé principalement d'air les alimente en série. Afin de ne pas avoir une composition cathodique en entrée du premier module trop éloignée de la composition utilisée expérimentalement pour déterminer la loi cinétique des cellules, l'oxygène est ajouté en quantité stœchiométrique pour un seul module en amont du module en question. L'air sortant du premier module s'étant échauffé de  $\Delta T$  du fait de son passage dans le module, il est refroidi d'autant avant d'être enrichi en O<sub>2</sub>.

#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de $H_2$

et d'alimenter le second module. Il est possible d'avoir ce même schéma avec plus de deux modules.

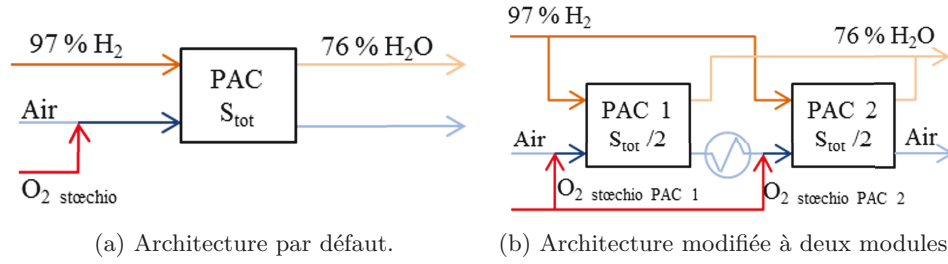


FIGURE 4.8 – Architecture modulaire de la pile à combustible.

#### 4.4.3 Périmètre des simulations

Le procédé Gas-to-Power mis en place s'inscrit dans le périmètre suivant, dont une illustration a été fournie en début de chapitre (voir figure 4.1) :

- un stockage d'eau liquide à 1 bar, 293 K,
- une source de gaz naturel à 4 bar, 293 K dont les propriétés sont typiques du substitut de gaz naturel. Sa composition est 97 % de  $CH_4$  et 1,5 % de  $H_2$  et  $CO_2$ . Son PCS vaut alors 10,75 kWh/Nm<sup>3</sup> et son indice de Wobbe  $\mathcal{W}$  est égal à 14,35 kWh/Nm<sup>3</sup>. On suppose que le gaz est fourni désodorisé et désulfuré,
- un stockage de  $O_2$  issu du procédé Power-to-SNG à 18 bar, 293 K,
- de l'air à 1 bar, 303 K pour alimenter le groupe froid,
- un stockage du  $CO_2$  émis par le procédé à 100 bar et 293 K avec une teneur en eau inférieure à 20 ppm.

#### 4.4.4 Paramètres des simulations

Les points de fonctionnement des différentes unités du procédé sont fixés tels qu'indiqués dans le tableau 4.1 dans la colonne *Cas de référence*. Les valeurs dans la dernière colonne seront celles utilisées pour les différents analyses de sensibilité.

Pour l'étude de l'influence de la tension opératoire, les données du modèle ne nous permettent pas de calculer  $R_{eq}$  à 0,9 V pour  $TU = 75$  %. Cependant, pour évaluer l'influence de  $U_{op}$ , on mènera l'étude à 0,9 V avec  $TU = 60$  % et les résultats seront comparés au cas où  $TU$  et  $U_{op}$  valent respectivement 60 % et 0,8 V. On note qu'une étude est proposée avec une fraction d'oxygène à la cathode égale à 50 %. Ce cas est étudié afin d'évaluer l'influence d'un fort enrichissement du gaz de balayage en  $O_2$ , sans pour autant avoir 100 % de  $O_2$ . La loi d'évolution de  $R_{eq}$  pour cette composition cathodique à 1073 K, pour une tension opératoire de 0,8 V est obtenue par interpolation linéaire de lois établies avec un balayage à l'air et un balayage à l'oxygène pur, voir eq. 4.10. Dans tous les cas, la production de  $CO_2$  est assurée avec une teneur en eau inférieure à 20 ppm.

### 4.5 Résultats de la simulation du cas de référence

Le procédé Gas-to-Power mis en place et simulé dans cette partie est illustré en figure 4.9. La contrainte en pression de ce procédé est fixée par la pression d'entrée du PSA situé dans l'unité de production de  $H_2$  qui doit être de 15 bar afin d'avoir un taux de récupération de

|   |                         | Cas de référence | Analyse de sensibilité |      |       |
|---|-------------------------|------------------|------------------------|------|-------|
| Unité de production de H <sub>2</sub>   |                         |                  |                        |      |       |
| P <sub>vapo</sub>                       | bar                     | 17,7             |                        | 22,7 |       |
| T <sub>vapo</sub>                       | K                       | 1173             | 1023                   | 1073 | 1273  |
| H <sub>2</sub> O / CH <sub>4</sub>      |                         | 2,7              |                        | 2,5  | 2,0   |
| Unité de production électrique          |                         |                  |                        |      |       |
| $\dot{n}_{an}$                          | Nml/min/cm <sup>2</sup> | 16,1             |                        | 26,3 | 11,0  |
| (TU*)                                   | %                       | (75)             |                        | (60  | 85)   |
| T <sub>PAC, e</sub>                     | K                       | 1073             |                        |      | 973   |
| ΔT                                      | K                       | 100              |                        | 50   | 200   |
| U <sub>op</sub>                         | V                       | 0,80             |                        |      | 0,90* |
| x <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>◊</sup> | %                       | 21               |                        |      | 50    |
| T <sub>T fumées</sub>                   | K                       | 1523             |                        | 1373 | 1673  |
| T <sub>T air</sub>                      | K                       | 1423             |                        | 1173 | 1523  |
| Paramètres externes et Architecture     |                         |                  |                        |      |       |
| ΔT <sub>HT</sub>                        | K                       | 50               |                        |      | 75    |
| η <sub>DC/AC</sub>                      | %                       | 95               |                        |      | 90    |
| η <sub>is turb</sub>                    | %                       | 85               |                        | 80   | 65    |
| η <sub>is comp</sub>                    | %                       | 80               |                        |      | 60    |
| N <sub>module PAC</sub>                 | -                       | 1                |                        |      | 2 3   |

TABLEAU 4.1 – Valeurs des paramètres pour le cas de référence et pour l’analyse de sensibilité, \*Valeurs correspondantes de TU à  $U_{op} = 0,80$  V pour  $\dot{n}_{an}$  considéré. \*Pour  $U_{op} = 0,90$  V, TU = 60 %. ◊Fraction d’O<sub>2</sub> contenue dans le fluide de balayage, hors quantité consommée dans la pile à combustible.

H<sub>2</sub> satisfaisant. Du fait des pertes de charge en amont du PSA, le gaz naturel est comprimé à 18,9 bar et l’eau nécessaire au vaporeformage jusqu’à 20,2 bar. Le besoin thermique pour cette vaporisation est de 162 kW<sub>th</sub> à 482 K. Le mélange de gaz naturel et de vapeur alimente le réacteur de vaporeformage supposé isotherme. Ce réacteur consomme 339 kW<sub>th</sub> à 1173 K, la réaction étant endothermique, et permet de convertir 92 % du CH<sub>4</sub> entrant. Le gaz obtenu est alors refroidi à 623 K, température de fonctionnement du réacteur WGS HT. Ce premier réacteur de WGS isotherme dégage 35 kW<sub>th</sub>. Le gaz est ensuite envoyé vers le second réacteur WGS BT qui dégage 8 kW<sub>th</sub> à 473 K. L’ensemble de ces réacteurs a permis de produire 3,68 moles de H<sub>2</sub> par mole de CH<sub>4</sub> entrante. Le flux est ensuite conditionné pour alimenter le PSA.

Dans l’unité de production d’électricité, la pile à combustible est alimentée à l’anode avec 241,8 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub> contenant 3 % de vapeur, à 13,8 bar, 1073 K. À la tension opératoire de 0,8 V, cela correspond à TU = 75 %. Le gaz cathodique sortant contient 24,3 % de H<sub>2</sub> et 75,7 % de vapeur. Sa température est de 1173 K. Ce flux est ensuite envoyé vers l’oxy-brûleur.

L’alimentation cathodique est composée de 4647 Nm<sup>3</sup>/h d’air enrichi de 88 Nm<sup>3</sup>/h de O<sub>2</sub>. Le débit à la cathode est 20 fois supérieur au débit à l’anode, cela pouvant engendrer des difficultés de maintien d’étanchéité au sein des empilements si des précautions ne sont pas mises en place. L’air est d’abord comprimé à 14,8 bar avec un compresseur à 4 étages. La puissance thermique extraite entre les étages atteint 398 kW<sub>th</sub>. L’air est ensuite mis à la température de fonctionnement de la pile à combustible. L’énergie thermique et mécanique contenue dans l’air sortant de la cathode est valorisée par détente, le gaz étant d’abord

#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de $H_2$

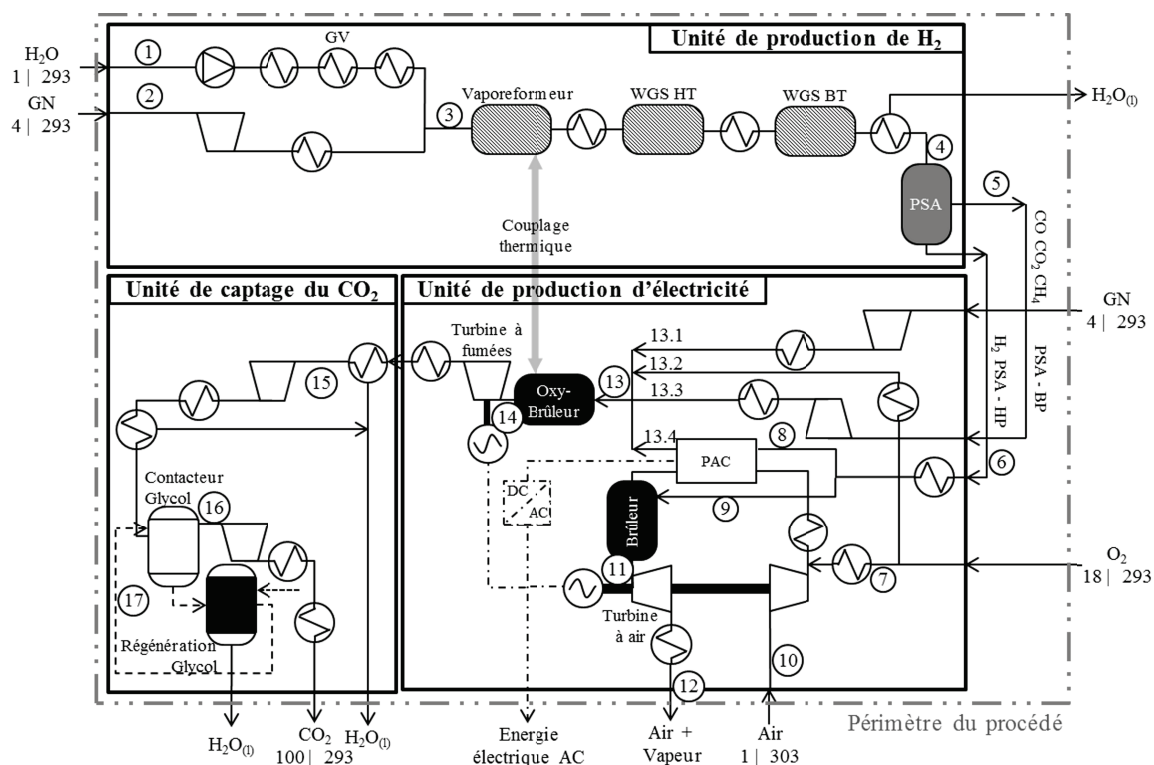


FIGURE 4.9 – Procédé Gas-to-Power avec une pile à combustible, pression et température sont indiquées avec Pression (bar) | Température (K), ligne pointillée grise : périmètre du calcul de l'efficacité du procédé.

surchauffé jusqu'à 1423 K par la combustion de 168 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub>, soit 42 % de l'hydrogène sortant du PSA, afin d'accroître les performances de la turbine. Ainsi, le gaz produit contient 3,7 % de vapeur, 18,8 % de O<sub>2</sub> et 77,5 % de N<sub>2</sub>. Il est détendu dans la turbine à air puis refroidi jusqu'à 433 K, température minimisant le recours à l'utilité froide.

L'oxy-brûleur et la turbine à fumées permettent de valoriser d'une part l'énergie thermique et mécanique du gaz anodique et d'autre part d'utiliser complètement par combustion les combustibles introduits dans le procédé. Le flux anodique à la pression de sortie de la pile à combustible est utilisé pour alimenter l'oxy-brûleur. De la même façon, les espèces adsorbées dans le PSA et restituées à basse pression sont recomprimées pour alimenter l'oxy-brûleur. Avec ces combustibles, le procédé affiche un besoin thermique de 268 kW<sub>th</sub> à haute température. Pour le combler, 26,2 Nm<sup>3</sup>/h de gaz naturel alimentent également l'oxy-brûleur. Pour faciliter le captage du CO<sub>2</sub> en obtenant des fumées concentrées, de l'oxygène en pression est introduit en quantité stœchiométrique, soit 153,4 Nm<sup>3</sup>/h. Ce faisant, les fumées contiennent 72 % de vapeur et 28 % de CO<sub>2</sub>. Elles sont détendues de 13,7 à 2,4 bar puis refroidies à 293 K pour alimenter l'unité de captage du CO<sub>2</sub>, unité qui permet de produire 162,7 Nm<sup>3</sup>/h de CO<sub>2</sub> chargé à 18 ppm d'eau. Les caractéristiques des différents flux numérotés sur la figure 4.9 sont détaillées dans le tableau 4.2.

Lors de la simulation du procédé, on obtient la grande courbe composite présentée en figure 4.10a. Elle présente un gisement d'énergie pour mettre en place un cycle de Rankine, entre 518 K et 578 K. Ces températures correspondent à des pressions de vaporisation et de condensation de 92 et 40 bar respectivement pour l'eau. Le cycle de Rankine représenté en figure 4.11 est ajouté. De cette façon, le procédé fournit au cycle la chaleur pour vaporiser l'eau à haute pression et le cycle restitue la chaleur au procédé lors de la condensation à

| N    | Q<br>Nm <sup>3</sup> /h | $\varphi$ | T<br>K | P<br>bar | H <sub>2</sub> O<br>%                 | H <sub>2</sub><br>% | O <sub>2</sub><br>% | CO<br>% | CO <sub>2</sub><br>% | CH <sub>4</sub><br>% | N <sub>2</sub><br>% |
|------|-------------------------|-----------|--------|----------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|---------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 1    | 368,9                   | l         | 293    | 1        | 100                                   | 0                   | 0                   | 0       | 0                    | 0                    | 0                   |
| 2    | 141,2                   | g         | 293    | 4        | 0,01                                  | 1,60                | 0                   | 0       | 1,59                 | 96,81                | 0                   |
| 3    | 510,1                   | g         | 1173   | 17,7     | 72,33                                 | 0,44                | 0                   | 0       | 0,44                 | 26,79                | 0                   |
| 4    | 647,8                   | g         | 323    | 15       | 0,86                                  | 77,71               | 0                   | 0,35    | 19,42                | 1,67                 | 0                   |
| 5    | 245,1                   | g         | 323    | 2        | 2,27                                  | 41,08               | 0                   | 0,92    | 51,34                | 4,40                 | 0                   |
| 6    | 415,2                   | g         | 320    | 15       | 3                                     | 97                  | 0                   | 0       | 0                    | 0                    | 0                   |
| 7    | 88,0                    | g         | 293    | 18       | 0                                     | 0                   | 100                 | 0       | 0                    | 0                    | 0                   |
| 8    | 241,8                   | g         | 1073   | 13,8     | 3                                     | 97                  | 0                   | 0       | 0                    | 0                    | 0                   |
| 9    | 173,4                   | g         | 1073   | 13,8     | 3                                     | 97                  | 0                   | 0       | 0                    | 0                    | 0                   |
| 10   | 4646,9                  | g         | 303    | 1,0      | 0                                     | 0                   | 21                  | 0       | 0                    | 0                    | 79                  |
| 11   | 4736,5                  | g         | 1423   | 13,7     | 3,66                                  | 0                   | 18,83               | 0       | 0                    | 0                    | 77,51               |
| 12   | 4736,5                  | g         | 433    | 1,2      | 3,66                                  | 0                   | 18,83               | 0       | 0                    | 0                    | 77,51               |
| 13   | 666,5                   | g         | 1069   | 13,7     | 28,31                                 | 23,97               | 23,01               | 0,34    | 18,94                | 5,43                 | 0                   |
| 13.1 | 26,22                   | g         | 1069   | 13,7     | 0,01                                  | 1,60                | 0                   | 0       | 1,59                 | 96,81                | 0                   |
| 13.2 | 153,4                   | g         | 1013   | 13,7     | 0                                     | 0                   | 100                 | 0       | 0                    | 0                    | 0                   |
| 13.3 | 245,1                   | g         | 1013   | 13,7     | 2,27                                  | 41,1                | 0                   | 0,90    | 51,3                 | 4,40                 | 0                   |
| 13.4 | 241,8                   | g         | 1173   | 13,7     | 76                                    | 24                  | 0                   | 0       | 0                    | 0                    | 0                   |
| 14   | 585,5                   | g         | 1523   | 13,7     | 71,86                                 | 0,01                | 0,01                | 0,01    | 28,12                | 0                    | 0                   |
| 15   | 168,7                   | g         | 293    | 1        | 2,34                                  | 0,02                | 0,02                | 0,02    | 97,59                | 0                    | 0                   |
| 16   | 162,8                   | g         | 293    | 40       | 0                                     | 0,02                | 0,02                | 0,02    | 99,93                | 0                    | 0                   |
| 17   | 2,8                     | l         | 288    | 40       | $x_{H_2O} = 1,3 \quad x_{TEG} = 98,7$ |                     |                     |         |                      |                      |                     |

TABLEAU 4.2 – Caractéristiques physiques pour les flux 1 à 18 de la figure 4.9 dans le cas de référence, les fractions sont molaires.

basse pression. La grande courbe composite finale du procédé présentée en figure 4.10b est alors obtenue.

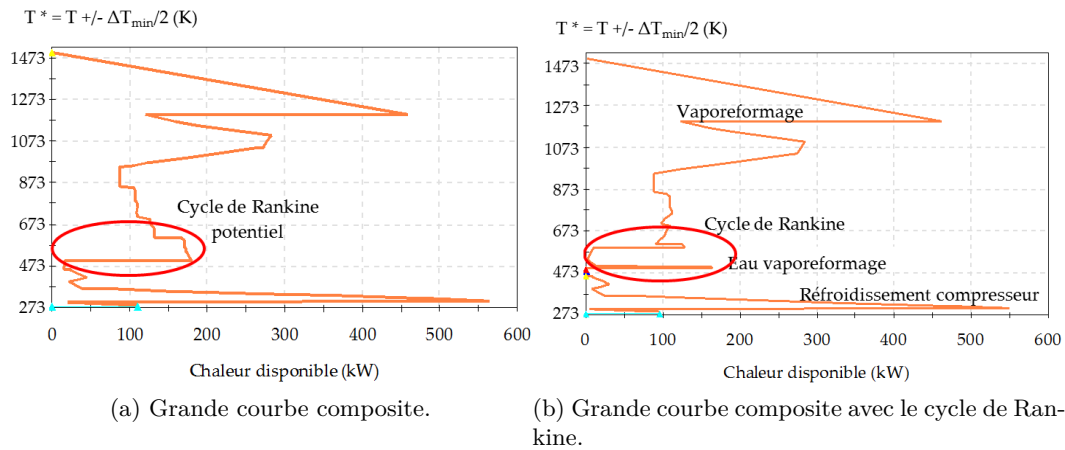


FIGURE 4.10 – Grandes courbes composites du procédé Gas-to-Power.

Dans ce cycle, l'énergie nette mécanique récupérée atteint 16,5 kW, soit 4 % de l'énergie mécanique produite par le procédé. Ce cycle permet d'augmenter de 1 point l'efficacité globale  $\eta_{GtP}$  du procédé. On observe que cette solution de valorisation de la chaleur haute température, permettant de restituer de la chaleur à plus basse température, pourrait être

#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de H<sub>2</sub>

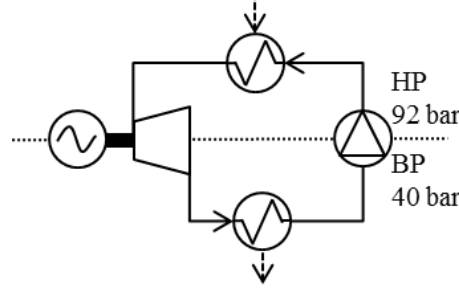


FIGURE 4.11 – Cycle de Rankine.

|                       |           |       |                          |           |       |
|-----------------------|-----------|-------|--------------------------|-----------|-------|
| $P_{el, PAC}$         | $kW_{AC}$ | 320   | $P_{th} \text{ évacuée}$ | $kW_{th}$ | 729   |
| $P_{el, méca}$        | $kW_{el}$ | 385   | $Q_{CO_2}$               | $Nm^3/h$  | 162,7 |
| $P_{el, frigo}$       | $kW_{el}$ | 31    | $Q_{O_2}$                | $Nm^3/h$  | 241,3 |
| $Q_{NG}$              | $Nm^3/h$  | 167,4 | $Q_{air}$                | $Nm^3/h$  | 4647  |
| $Q_{NG, oxy-brûleur}$ | $Nm^3/h$  | 26,8  | $\eta_{GtP}$             | %         | 37,5  |

TABLEAU 4.3 – Performances du procédé de référence,  $PCS_{NG} = 10,75 \text{ kWh}/Nm^3$ .

mise en place sur des zones de température supérieure. La recherche de fluides permettant de travailler en pression à de telles températures n'est pas concluante pour mettre en place cette approche (température supérieure à la température critique ou à la température de dégradation du fluide).

Les principaux résultats de performance du procédé de référence sont rassemblés dans le tableau 4.3. Le procédé de référence consomme en tout  $167,4 \text{ Nm}^3/h$  de gaz naturel, dont 84 % alimentent le vaporeformeur, le reste étant utilisé dans l'oxy-brûleur. La puissance totale correspondante est  $1,80 \text{ MW}_{PCS}$ . La consommation d'oxygène pur est de  $241,3 \text{ Nm}^3/h$ , répartis à 36 % pour alimenter la pile à combustible et 64 % pour l'oxy-brûleur. Le procédé requiert une puissance frigorifique de  $96 \text{ kW}_{th}$  fournie par le groupe frigorifique consommant alors  $31 \text{ kW}_{el}$ . La puissance dissipée par refroidissement est évaluée à  $729 \text{ kW}$ , soit 40,5 % de la puissance entrant dans le procédé. La pile à combustible produit  $320 \text{ kW}_{AC}$ , cela correspondant à 17,8 % de la puissance entrant dans le procédé. La densité de courant associée pour une tension opératoire de 0,8 V est de  $1,68 \text{ A cm}^{-2}$ , valeur obtenue avec le modèle de pile à combustible implémenté. A priori, la densité de courant et donc les volumes traités dans ce procédé pour une surface active électrochimique constante seraient moindre en considérant le régime établi de fonctionnement des cellules déterminé dans le chapitre 2. Ce point sera d'avantage discuté dans l'analyse économique proposée dans le chapitre 5.

Le bilan mécanique net est  $406 \text{ kW}$ , soit  $385 \text{ kW}_{el}$  correspondant à 21,4 % de la puissance entrante. La production d'énergie mécanique est assurée à 87 % par la turbine à air, 11 % par la turbine à fumées et 2 % par la turbine du cycle de Rankine. La consommation de puissance mécanique la plus importante est celle nécessaire au compresseur à air avec  $564 \text{ kW}$  soit 88 % de la consommation d'énergie mécanique. Finalement la production électrique nette est de  $674 \text{ kW}_{el}$ , l'efficacité du procédé  $\eta_{GtP}$  sur PCS étant alors 37,5 %. En ramenant cette valeur à l'efficacité maximale définie précédemment (eq. 4.12), on obtient un rendement  $\zeta_{GtP}$  de 49,4 %.

Dans le cas où l'unité de captage du  $CO_2$  n'est pas requise, la puissance électrique nette produite par le procédé vaut  $719 \text{ kW}_{AC}$ ,  $\eta_{GtP}$  devenant alors égale à 40,0 %.

#### 4.6. Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité de production de H<sub>2</sub>

L'efficacité du procédé Gas-to-Power peut être comparée à celle des autres unités de production d'énergie électrique qui vont de 35 % sur PCS pour les centrales thermiques sans cycle additionnel à 45 % sur PCS pour les centrales équipées de cycles additionnels en passant par 37 % pour les centrales nucléaires intégrant la technologie EPR des réacteurs pressurisés européens. On note cependant que l'efficacité obtenue ici est moindre que celle observée dans les procédés Gas-to-Power de la littérature incluant des piles à combustible avoisinant 60 % sur PCS. On peut noter comme différence principale l'alimentation en H<sub>2</sub> uniquement au lieu de gaz naturel pré-reformé dans la littérature (voir chapitre 1), cela ayant pour conséquence dans le présent procédé de dissocier les zones de production et de consommation de chaleur. Cependant, la durée de vie de la pile à combustible peut être fortement modifiée entre un fonctionnement sous H<sub>2</sub> ou sous espèces carbonées. Une étude économique incluant des données expérimentalement observées sur la durée de vie pourrait permettre de juger de la pertinence de la solution du fonctionnement sous espèces carbonées dans un premier temps. Dans l'ensemble des simulations de procédés passées en revue (Inui *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2011; Duan *et al.*, 2013), les pertes de charge semblent peu importantes, cela expliquant en partie les fortes efficacités obtenues. Il avait également été souligné que, pour ces différents cas, la pile à combustible assurait aux alentours de 80 % de la production électrique du procédé, le reste étant fourni par turbinage. Dans le cas présent, la pile à combustible assure 45 % de la production électrique nette du procédé. On avait relevé dans les travaux de Park *et al.* (2011) que 56,8 % de la puissance entrante était valorisés dans la pile à combustible et 12 % dans les deux turbines du procédé. La revue bibliographique de ces procédés a indiqué que dans le cas d'un fonctionnement sous espèces carbonées de la pile à combustible, le ratio entre le débit d'air et la puissance produite par cette dernière est aux environs de 0,04 mol/s/(kW<sub>AC</sub>), ce ratio étant de 0,18 dans le cas présent où la pile à combustible fonctionne en H<sub>2</sub> uniquement. Les proportions obtenues ici diffèrent fortement des procédés de la littérature. Le fonctionnement d'une pile à combustible avec de l'hydrogène pur nécessite une stratégie de gestion de l'exothermicité de la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

En termes de puissance, l'efficacité globale du procédé réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power vaut 28,4 %, cette dernière étant calculée avec l'expression 4.15, l'efficacité du procédé Power-to-SNG de référence étant de 75,8 % comme nous l'avons calculé dans le chapitre 3 et celle du procédé Gas-to-Power étant de 37,5 %.

$$\eta = \eta_{\text{PtSNG}} \times \eta_{\text{GtP}} \quad (4.15)$$

L'efficacité maximale théoriquement atteignable est déterminée par l'expression 4.16 et vaut dans le cas du procédé réversible 67,9 %.

$$\eta_{\text{max}} = \eta_{\text{PtSNG, max}} \times \eta_{\text{GtP, max}} \quad (4.16)$$

En comparant l'efficacité obtenue à celle obtenue au maximum, le rendement global  $\zeta$  du procédé Power-to-SNG - Gas-to-Power est de 41,8 %.

## 4.6 Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité de production de H<sub>2</sub>

À travers l'étude de sensibilité proposée ici, on souhaite déterminer l'influence de la variation des points de fonctionnement de l'unité de production de H<sub>2</sub>. Les paramètres étudiés



#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de H<sub>2</sub>

sont la pression et la température du vaporeformage ainsi que le ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> injecté dans le réacteur. Les variations observées sur les performances du système traduites par le paramètre  $\eta_{\text{GtP}}$ , la consommation totale de gaz naturel  $Q_{\text{NG}}$  et la quantité à destination de l'oxy-brûleur  $Q_{\text{NG oxy-brûleur}}$  et finalement la production électrique nette du procédé  $P_{\text{el}}$  sont indiquées en figure 4.12. En figure 4.13 sont représentées la puissance électrique produite par énergie chimique  $P_{\text{el, PAC}}$  et la puissance produite par énergie mécanique  $P_{\text{el, méca}}$  ainsi que l'ensemble de la puissance thermique dissipée par le procédé. Le graphique de gauche est en valeur absolue alors que le graphique de droite est donné en fractions de puissance entrante. Les valeurs numériques sont détaillées en annexe D.

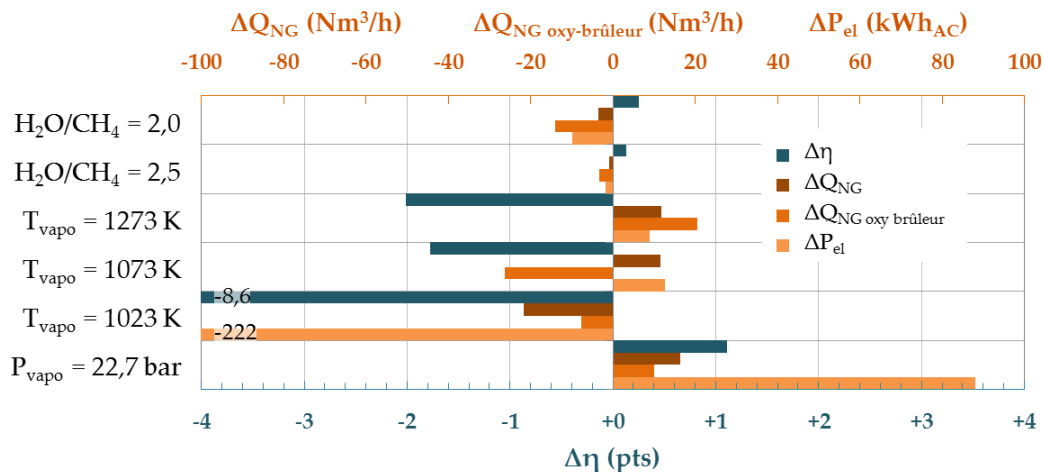


FIGURE 4.12 – Effets significatifs du point de fonctionnement de l'unité de production de H<sub>2</sub> sur les marqueurs de performances du procédé.

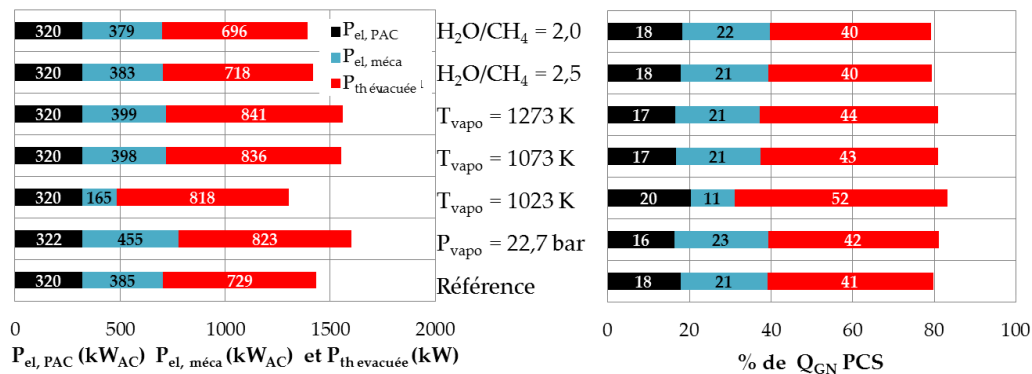


FIGURE 4.13 – Modification de la répartition des puissances selon le point de fonctionnement de l'unité de production de H<sub>2</sub>.

La pression en entrée du réacteur de vaporeformage dans le cas de référence est fixée à 17,7 bar. Une augmentation de 5 bar permet de gagner 1,1 point sur l'efficacité du procédé. Ce gain est une conséquence de l'augmentation de la pression d'entrée et du débit à travers les turbines. En effet, la puissance nette mécanique augmente de 18 % pour une puissance produite par la pile à combustible constante. A contrario, la consommation de gaz naturel s'accroît de 9,8 %, avec une augmentation de la quantité pour le vaporeformage de 6,35 Nm<sup>3</sup>/h et de 10,1 Nm<sup>3</sup>/h pour l'oxy-brûleur. Finalement, la fraction de gaz entrant à destination de l'oxy-brûleur vaut 20 % et est plus importante que dans le cas de référence

(15,7 %). L'augmentation de la consommation de gaz engendre également une augmentation de la puissance thermique à dissiper de 13 %. La part perdue de puissance sous forme de chaleur vaut alors 42 % de la puissance entrante contre 40,5 % dans le cas de référence.

Le vaporeformage est simulé à différentes températures : 1023 K, 1073 K et 1273 K. La variation de l'efficacité est comprise entre -8,6 points pour  $T_{\text{vapo}} = 1023$  K et -1,8 points pour  $T_{\text{vapo}} = 1073$  K alors que la variation est de -2,0 pour un vaporeformage mené à 1273 K. Dans le cas où la température vaut 1023 K,  $\eta_{\text{GtP}}$  est égale 28,9 %. On note que la consommation de gaz diminue alors de 13 %, la fraction alimentant l'oxy-brûleur étant de 13 %. La part de puissance dissipée dans les refroidissements augmente pour atteindre 52 % de la puissance entrante, ce qui est supérieur au cas de référence. Cela implique un débit de matière dans les turbines très inférieur, conduisant à une production de puissance électrique nette par les turbines de 165 kW, soit 10,6 % de la puissance entrante dans le procédé. Dans ce cas, trop d'énergie à haute température est produite, par l'oxy-brûleur notamment, et est principalement valorisée dans la turbine et non plus dans le vaporeformeur comme dans le cas de référence. La conversion de CH<sub>4</sub> dans le vaporeformeur vaut 59,6 %, soit une diminution de 35 % par rapport au cas de référence.

Pour  $T_{\text{vapo}} = 1073$  K, la consommation de gaz et la puissance électrique produite augmente mais dans des proportions différentes : + 6,9 % et + 1,9 % respectivement, ceci conduisant à une dégradation de  $\eta_{\text{GtP}}$  de 1,8 point. Le gaz naturel, dans ce cas, alimente uniquement le vaporeformeur. Le procédé, par la combustion des espèces combustibles issues du PSA ou du flux anodique de sortie de pile, ne nécessite pas d'apport supplémentaire en gaz.

Lorsque  $T_{\text{vapo}} = 1273$  K,  $\eta_{\text{GtP}}$  vaut 35,5 %, soit 2 points de moins que le procédé de référence, la puissance électrique produite nette augmentant de 1,3 % et la consommation de gaz du procédé de 7,1 %. La part réservée pour l'oxy-brûleur vaut alors 26 %. En effet, la température de vaporeformeur augmentant, la conversion du CH<sub>4</sub> est améliorée pour atteindre 98,3 % (+ 6,2 points). La quantité de CH<sub>4</sub> et de CO issue du PSA alimentant l'oxy-brûleur n'étant pas suffisante, la quantité de gaz consommée par l'oxy-brûleur augmente de 77 %.

Enfin, l'influence du ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> du mélange d'alimentation du vaporeformeur est discutée. La proportion H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> stœchiométrique égale à 2 est la valeur théorique. En pratique, des valeurs de 2,5 et 2,7 sont utilisées pour éviter le dépôt carbone (Angeli *et al.*, 2014; Giroudière *et al.*, 2010). Dans le cas de référence des présents travaux, la valeur de 2,7 est retenue. Globalement, on remarque que l'efficacité n'augmente pas de plus de 1 % pour un ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 2 ou 2,5. En effet, la diminution du besoin en eau permet de réduire le besoin en énergie thermique nécessaire à sa vaporisation (de -20 % à -6 %), avec pour conséquence une réduction de la consommation de gaz. Dans le cas où le ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> vaut 2, le CH<sub>4</sub> est converti dans le réacteur de vaporeformage à 86,3 %, cette proportion valant 90,8 % si H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> vaut 2,5. Ainsi, globalement la quantité de gaz alimentant le vaporeformeur augmente de +7,5 % et +1,6 % respectivement afin d'assurer la production de H<sub>2</sub> nécessaire pour alimenter la pile à combustible. Cependant, la quantité de gaz utilisée pour l'oxy-brûleur diminue de 54 % et 12 % respectivement puisque plus d'imbrûlés issus du PSA l'alimentent. La puissance électrique nette produite diminue de 1,5 % et 0,3 % du fait de la diminution du débit dans la turbine à fumées. La production électrique de la pile à combustible est conservée.

## 4.7 Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité de production d'électricité

La seconde partie de l'étude de sensibilité s'intéresse aux points de fonctionnement des différents composants de l'unité de production d'électricité. La pile à combustible est simulée avec des taux d'utilisation de l'hydrogène valant 65 % et 80 %, une température d'entrée des gaz de 973 K au lieu de 1073 K, une valeur de l'échauffement des gaz dans les cellules de 50 puis 200 K. L'influence de la tension opératoire et de la composition cathodique seront également évaluées. On s'intéressera enfin à l'influence de la température d'entrée de la turbine à air et de la turbine à fumées. Comme précédemment,  $\eta_{GtP}$ ,  $Q_{NG}$ ,  $Q_{NG \text{ oxy-brûleur}}$  et finalement  $P_{el}$  sont indiqués en figure 4.14. On ajoute également la densité de courant dans les cellules afin de voir son évolution pour tous ces cas. La répartition des puissances est illustrée en figure 4.15. Les valeurs numériques sont également détaillées en annexe D.

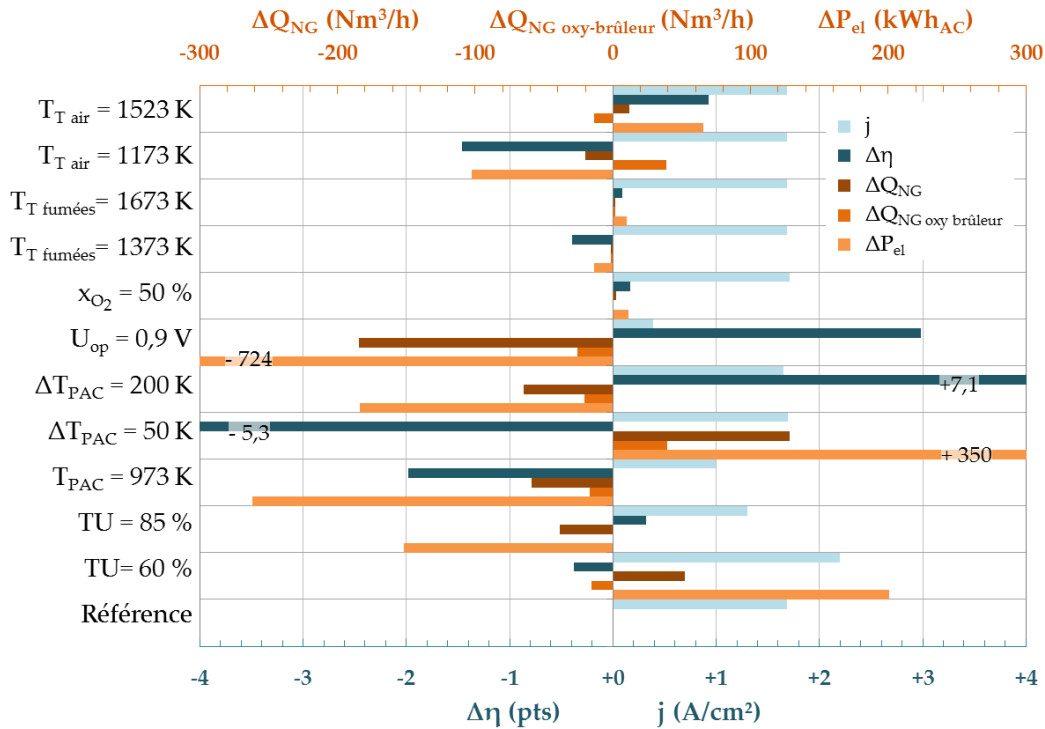


FIGURE 4.14 – Effets significatifs du point de fonctionnement de l'unité de production d'électricité sur les marqueurs de performances du procédé.

Lorsque le taux d'utilisation de l'hydrogène dans la pile à combustible diminue pour atteindre 60 %,  $\eta_{GtP}$  ne montre pas de variation significative. La densité de courant traversant les cellules vaut alors  $2,2 \text{ A cm}^{-2}$ , le débit anodique étant plus fort. La consommation de gaz naturel s'accroît de 31 %, la quantité alimentant l'oxy-brûleur diminuant de 60 %. Le débit anodique augmente de 48 %, expliquant la surconsommation de gaz naturel dans le vaporeformeur. La puissance produite par la pile à combustible s'élève de 30 %, tout comme la puissance nette produite par énergie mécanique.

Dans le cas où  $TU = 85 \%$ , l'efficacité n'est pas influencée significativement (+0,86 %) mais la densité de courant diminue de  $1,68 \text{ A cm}^{-2}$  à  $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ , le débit anodique étant plus faible que dans le cas de référence. On observe également en figure 4.14 une diminution de 23 % de la consommation de gaz naturel, la quantité requise pour l'oxy-brûleur étant

#### 4.7. Sensibilité autour du point de fonctionnement de l'unité de production d'électricité

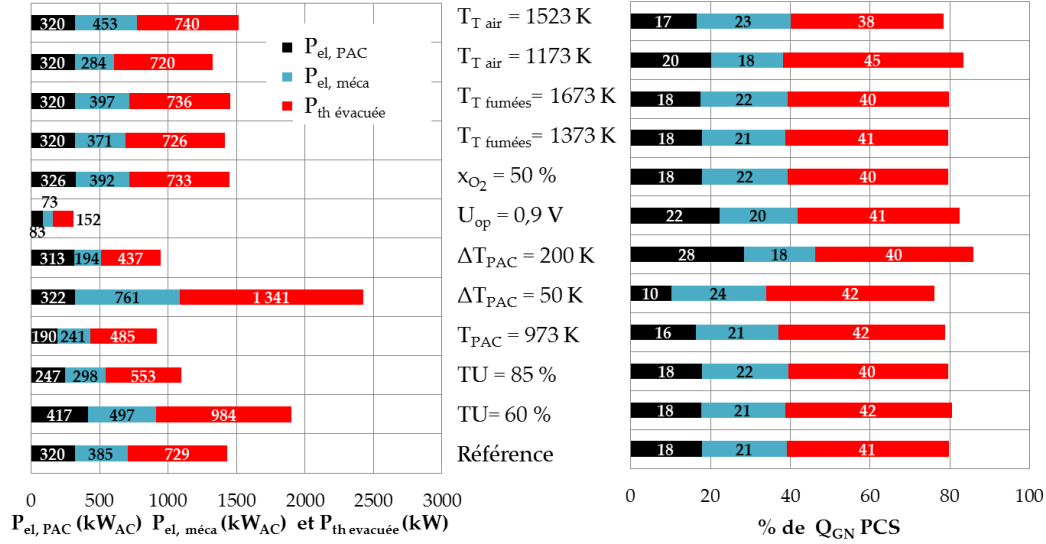


FIGURE 4.15 – Modification de la répartition des puissances selon le point de fonctionnement de l'unité de production d'électricité.

identique. La puissance produite par la pile à combustible diminue dans la même proportion et finalement la puissance électrique nette produite décroît de 23 % également.

Les écarts obtenus par rapport au cas de référence pour ces valeurs de  $TU$  sont maximaux, du fait du modèle électrochimique établi avec des performances de cellules initiales. Une fois le régime de fonctionnement des cellules établi, les variations de  $j$  pour différentes valeurs de  $TU$  seront moindres, comme nous l'avons montré dans le chapitre 2. Néanmoins, la tendance dégagée ici sera celle également observée. L'effet observé est donc accentué dans le cas présent.

Une diminution de la température opératoire de 100 K, soit une température en entrée de cellules de 973 K implique un abaissement de la performance de la pile à combustible dû à la diminution de  $j$  de 41 % qui vaut alors  $1,0\text{ A cm}^{-2}$ . Les débits cathodique et anodique associés diminuent également. La consommation globale de gaz naturel du procédé baisse de 35 %. La fraction de gaz naturel alimentant l'oxy-brûleur s'élève à 9 %. La puissance  $P_{el, méca}$  décroît de 38 % et finalement, l'efficacité du procédé diminue de 2 points.

Par défaut, le gradient thermique longitudinal dans les cellules est fixé à 10 K/cm, soit une élévation de 100 K dans la pile à combustible. On évalue l'influence de l'écart de température entrée-sortie de la pile à combustible sur la performance du procédé. Pour un écart de 5 K, le débit d'air cathodique nécessaire à l'évacuation de la chaleur augmente de 109 % pour atteindre  $9707\text{ Nm}^3/\text{h}$ . La consommation de gaz naturel s'accroît aussi (+77 %) afin de produire de l'hydrogène pour surchauffer ce surplus d'air en amont de la turbine à air. La fraction du flux d'hydrogène alimentant l'oxy-brûleur vaut alors 22 %. La production de puissance électrique par turbinage augmente de 97,4 % alors que la puissance produite par la pile à combustible n'est pas impactée. Globalement,  $\eta_{GtP}$  décroît de 5,3 points pour atteindre 32,2 %.

Dans le cas où la valeur de  $\Delta T$  est doublée, la débit d'air requis diminue de 55 % et vaut  $2107\text{ Nm}^3/\text{h}$ . La puissance  $P_{el, méca}$  décroît de 50 %. La consommation de gaz naturel diminue de 39 % et 5,5 % du gaz alimentent l'oxy-brûleur. L'efficacité du procédé augmente de 7,1 points et affiche 44,6 %. Cependant, l'augmentation du gradient thermique dans les cellules est synonyme d'augmentation de la probabilité de rupture à cause de la contrainte

#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de $H_2$

mécanique, comme cela a été montré dans le chapitre 1. Ce facteur n'est pas autrement considéré dans cette étude.

**Compensation de l'exothermicité par vaporeformage interne** Les valeurs de ce paramètre montrent que la pile à combustible, dans les conditions retenues, produit une grande quantité de chaleur à haute température. Il peut donc paraître avantageux de travailler avec du reformage interne permettant d'utiliser localement, dans les empilements, la chaleur produite par la combustion électrochimique des espèces comme  $H_2$  et  $CO$  pour dissocier  $CH_4$ . Cela permettrait d'économiser la chaleur correspondant au pincement et de réduire le balayage en air. Cependant, utiliser le vaporeformage interne implique des risques supplémentaires comme le dépôt de carbone sur les sites électrocatalytiques en cas de mauvaises proportions d'alimentation, réduisant les performances électrochimiques et la durée de vie de la pile à combustible. Il implique également la présence de forts gradients locaux de température internes à la cellule, entre les zones de combustion électrochimique et les zones de vaporeformage. On peut aussi suggérer une différence entre les cinétiques des réactions de vaporeformage et électrochimique conduisant à un refroidissement des cellules en entrée et à un échauffement dans la seconde partie des cellules. Dans ses travaux, Girona (2009) étudie le reformage interne du  $CH_4$  et montre qu'une cellule alimentée avec un ratio  $CH_4/H_2O$  de 1,2 à 1073 K voit ses performances décroître en cours d'utilisation du fait du dépôt carbone, ce qui est conforme aux prédictions de la thermodynamique, puisque le ratio d'alimentation est placé dans la région du dépôt carbone, mais très proche de la limite. Dans le cas où le ratio d'alimentation est hors de la zone de dépôt de carbone, alors celui-ci n'est plus observé expérimentalement. De ce fait, il est possible de faire fonctionner une pile à combustible avec un ratio  $CH_4 / H_2O$  valant 1 à 1073 K sans perte de performance supplémentaire (Girona, 2009). Une autre solution éventuellement envisageable et actuellement en cours de développement est le reformage interne progressif mais qui, pour l'instant, demande une gestion très fine du réacteur (Girona *et al.*, 2013). À cela s'ajoute la problématique de purge des lignes dans le cas où le procédé mis en place ici serait également utilisé comme procédé de stockage Power-to-SNG fonctionnant à la vapeur.

La tension opératoire peut également varier dans cette application, puisque a contrario du fonctionnement en mode électrolyse, aucune tension opératoire en mode pile à combustible ne permet d'assurer une production électrique sans dégagement de chaleur. Le seul régime thermique possible de la pile à combustible est l'exothermie. Pour une tension de 0,9 V et un taux de conversion TU de 60 % (la loi de comportement de  $R_{eq}$  à 0,9 V est hors de la plage d'établissement pour TU = 75 %), les performances du procédé sont comparées à celles du cas TU = 60 % où  $U_{op} = 0,8$  V. Lors de l'augmentation de la tension, la densité de courant diminue de 82 % et la puissance électrique produite par la pile à combustible décroît de 80 %. Le besoin en gaz naturel du procédé diminue de 84 % et le gaz consommé alimente à 99 % le vaporeformeur. La pile à combustible consommant moins d'hydrogène, elle produit également moins de chaleur et le débit d'air à la cathode est réduit de 86 %. De ce fait,  $P_{el, méca}$  décroît de 85 %. Finalement, l'efficacité du procédé augmente de 3 points par rapport au cas TU = 60 %,  $U = 0,8$  V.

Pour une composition cathodique riche en  $O_2$  telle que  $x_{O_2} = x_{N_2} = 50$  %, la densité de courant est plus forte que dans le cas de référence avec une valeur de  $1,71 \text{ A cm}^{-2}$ , soit + 1,9 %. De ce fait,  $P_{el, PAC}$  et le débit de gaz naturel alimentant le vaporeformeur augmentent également de 1,9 %, conduisant à une augmentation de la consommation de gaz de 1,3 %.

Les capacités calorifiques de  $O_2$  et  $N_2$  étant très proches, le débit d'air ne varie pas. Toutes les grandeurs ayant variées dans les mêmes proportions,  $\eta_{GtP}$  est conservée et vaut 37,7 %.

L'influence de la température des gaz en entrée de turbine est maintenant étudiée. Pour la turbine à fumées, permettant de valoriser les imbrûlés du procédé, on remarque que pour une température valant 1373 K au lieu de 1523 K, le travail récupéré sur l'arbre diminue, conduisant à une diminution de  $P_{el, méca}$  de 3,8 %, cette dernière représentant alors 20,8 % de la puissance entrante. Comme la température est plus faible, le besoin thermique pour surchauffer les gaz en amont de la turbine à fumées est moindre et engendre une réduction de 1 % de la consommation de gaz. Au final, la perte sur  $\eta_{GtP}$  est de 0,4 point. Pour une température d'entrée supérieure, fixée à 1673 K, le travail mécanique produit augmente, ainsi que  $P_{el, méca}$  qui s'accroît de 3 %. La quantité de gaz naturel pour l'oxy-brûleur augmente également, conduisant à une augmentation globale de la consommation de gaz de 1,2 %. La part de puissance entrante récupérée dans  $P_{el, méca}$  augmente légèrement pour atteindre 21,8 % de la puissance entrante. Pour ce paramètre, plus la température est élevée, meilleure est  $\eta_{GtP}$ .

Concernant la turbine à air, la température d'entrée est fixée à 1173 K puis à 1523 K. On remarque la même tendance que précédemment : plus la température d'entrée est élevée, plus le procédé est efficace. Cependant, dans le cas de la turbine à air, cette tendance est davantage marquée du fait de l'important débit traversant la turbine. Dans le cas où  $T_{T\ air}$  vaut 1173 K,  $P_{el, méca}$  diminue de 26 %, du fait d'une température plus basse, le débit traversant la turbine diminuant de 1,9 % puisque moins de  $H_2$  a été brûlé en amont de la turbine à air. La part de la puissance entrante dans le procédé valorisée par turbinage est évaluée à 17,9 % et le procédé est efficace à 36 %, soit une perte de 1,5 point par rapport au cas de référence. A contrario, si  $T_{T\ air}$  vaut 1523 K alors  $P_{el, méca}$  augmente de 17,5 % jusqu'à atteindre 453 kW<sub>AC</sub>. Le besoin en  $H_2$  du procédé s'accroît également pour surchauffer davantage l'air de balayage, conduisant à un accroissement de la consommation de gaz naturel de 7,1 %, dont 92,8 % alimentent le vaporeformeur. La part d'énergie valorisée par turbinage atteint 23,5 % de la puissance entrant dans le procédé. L'efficacité du procédé est égale dans ce cas à 38,4 %, soit un gain de 0,9 point par rapport au procédé de référence.

## 4.8 Sensibilité autour des paramètres externes

On évalue dans cette section l'influence sur les performances du procédé des hypothèses sur les performances des échangeurs thermiques, du convertisseur DC/AC, des compresseurs et des turbines. Les résultats sont graphiquement représentés en figures 4.16 et 4.17, les valeurs numériques figurant en annexe D.

La variation du pincement thermique à haute température n'a pas d'influence sur les performances du procédé du fait des hautes températures atteintes par combustion et de l'utilisation de cette chaleur haute température pour chauffer des fluides à une température bien plus basse (1173 K typiquement pour le vaporeformeur). Pour une efficacité du convertisseur DC/AC fixée à 90 % au lieu de 95 % dans le cas de référence, on relève une perte sur  $\eta_{GtP}$  de 1 point, liée à une diminution de  $P_{el, PAC}$  de 5,3 %.

Lorsque le rendement isentropique des turbines  $\eta_{is\ turb}$  décroît de 85 % à 80 % puis à 60 %, on note une dégradation de 15,9 et 62,0 % respectivement de  $P_{el, méca}$ . La chaleur étant moins bien valorisée dans les turbines, le besoin en gaz naturel pour fournir la chaleur au procédé est moindre et on observe une diminution de la consommation de gaz de 4,10 % et 15,2 % respectivement. Finalement la perte sur l'efficacité du procédé vaut 2 points pour

#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de H<sub>2</sub>

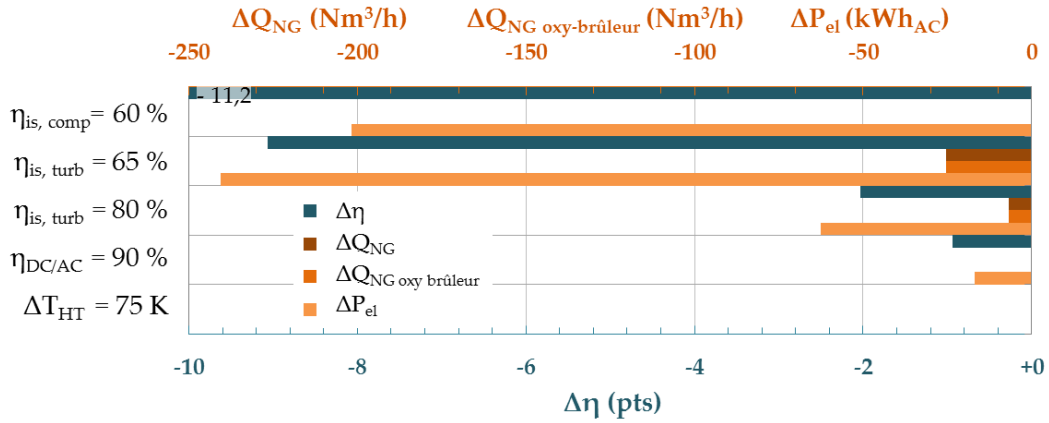


FIGURE 4.16 – Effets significatifs de la variation des paramètres externes sur les marqueurs de performances du procédé.

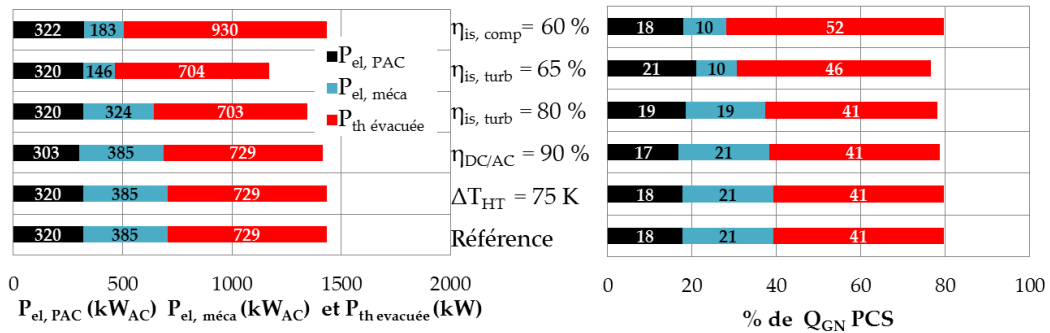


FIGURE 4.17 – Modification de la répartition des puissances selon les paramètres externes.

$\eta_{is, turb} = 80 \%$  et 9 points pour  $\eta_{is, turb} = 65 \%$ , soit une efficacité  $\eta_{GtP}$  de 35,4 et 28,4 % respectivement.

De la même façon, le rendement isentropique des compresseurs  $\eta_{is, comp}$  est fixé à 60 % au lieu de 80 %. Dans cette configuration, il est observé que le besoin mécanique augmente de 640 kW consommé dans le cas de référence à 854 kW, soit une augmentation de 33 %. De ce fait, la puissance  $P_{el, méca}$  décroît de 53 %, et l'efficacité du procédé perd 11,2 points pour atteindre 26,2 %.

### 4.9 Variation de l'architecture de la pile à combustible

Nous avons vu dans les résultats du cas de référence et des analyses de sensibilité qu'un des facteurs limitant l'efficacité du présent procédé est la chaleur produite par la pile à combustible qui est évacuée par un fort balayage en air à la cathode. Une solution envisageable pour réduire la quantité d'air nécessaire et donc le besoin de compression et de refroidissement associés consiste à modifier l'architecture de la pile à combustible de sorte que chaque mole d'air soit utilisée plusieurs fois pour évacuer la chaleur et non pas une seule fois comme c'est le cas jusqu'ici. On met donc en place une pile à combustible à deux modules comme cela a été présenté en figure 4.8 notamment. Les résultats obtenus pour cette nouvelle architecture à 2 modules puis à 3 modules sont illustrés en figures 4.18 et 4.19 et sont détaillés en annexe D.

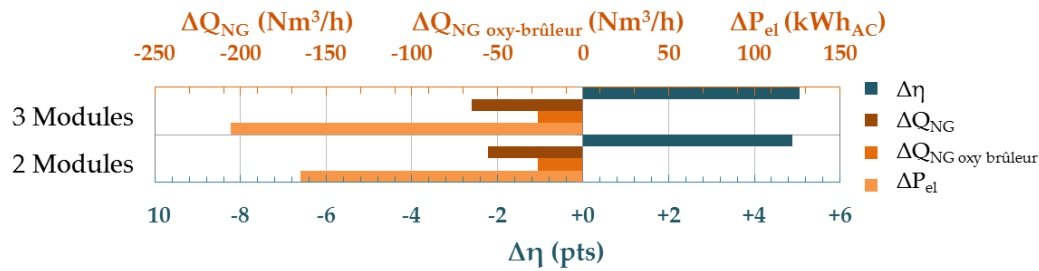


FIGURE 4.18 – Effets significatifs de la modification de l'architecture de la pile à combustible.

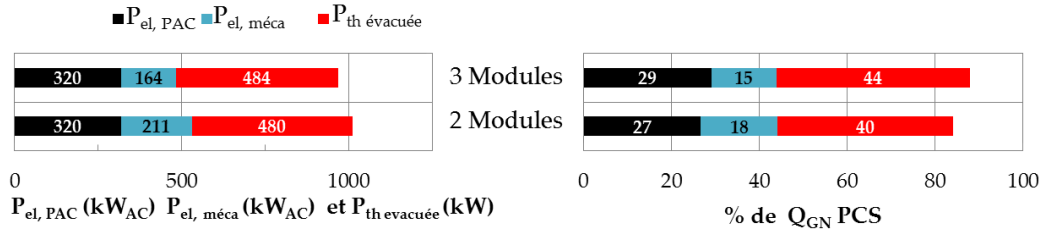


FIGURE 4.19 – Modification de la répartition des puissances selon l'architecture de la pile à combustible.

Dans le cas où la pile à combustible se compose de deux modules, on observe que le débit d'air diminue de 50 %, cela engendrant une diminution de la puissance nette  $P_{el, méca}$  de 45 %. Dans le même temps, la chaleur récupérée entre 1173 K et 973 K par le refroidissement de l'air et la diminution du débit d'air permettent d'économiser 33 % en gaz naturel. La part de puissance entrante perdue dans les refroidissements ne vaut alors que 40 %. Le gain sur  $\eta_{GtP}$  est de 4,9 points dans ce cas, pour une valeur finale  $\eta_{GtP}$  de 42,4 %. Le ratio entre le débit d'air requis pour l'évacuation de la chaleur à la cathode et la puissance électrique produite par la pile à combustible vaut dans ce cas 0,09 mol/s/(kW<sub>AC</sub>), valeur se rapprochant du ratio de 0,04 observé dans la littérature (voir chapitre 1). Du fait de l'amélioration de  $\eta_{GtP}$  lorsque l'architecture passe de 1 module à 2 modules, un procédé dont la pile à combustible contient 3 modules est étudié. Dans ce cas, le débit d'air requis est de 1557 Nm³/h, soit une diminution de 66,5 % par rapport à l'architecture à 1 module, le ratio entre le débit d'air à la cathode et la puissance électrique produite par la pile à combustible valant alors 0,06 mol/s/(kW<sub>AC</sub>). La production  $P_{el, méca}$  diminue de 57 %, la puissance produite par la pile à combustible étant conservée. Le procédé consomme 38,8 % de gaz naturel en moins et le gain sur  $\eta_{GtP}$  valant 42,5 % est de 5,0 points. On observe ici que l'amélioration des performances du procédé est significative lorsque l'architecture contient 2 modules au lieu d'un unique module mais que ce gain est limité puisqu'une architecture à 3 modules n'améliore pas significativement les performances d'un procédé à 2 modules.

## 4.10 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été mis en place un procédé Gas-to-Power fonctionnant avec une pile à combustible de type SOFC. Les principales contraintes choisies pour ce procédé sont un captage du CO<sub>2</sub> émis et le fonctionnement de la pile à combustible en hydrogène pur. Cette dernière contrainte est liée au fonctionnement sous vapeur seule de la zone électrochimique du procédé Power-to-SNG et au potentiel de réversibilité envisagé entre les deux procédés. Du fait d'éléments bibliographiques et de calculs préliminaires, une architecture de procédé



#### 4. Procédé Gas-to-Power par électrocombustion haute température de $H_2$

fonctionnant sous pression et incluant des cycles avec turbines afin de valoriser au mieux la chaleur produite, par la pile à combustible notamment, a été choisie. La simulation et l'analyse énergétique du procédé de référence ont été effectuées. Le procédé de référence montre une efficacité pour la production d'électricité  $\eta_{GtP}$  atteignant 37,5 %, soit un rendement par rapport au maximum théorique de 49,5 %. On rappelle que 40,5 % de la puissance entrante est dégradée en chaleur basse température, évacuée par refroidissement. La performance observée est inférieure aux valeurs avoisinant 60 % habituellement proposées dans la littérature, pour des procédés où la pile à combustible est alimentée avec un flux d'espèces carbonées et où les utilités froides sont peu utilisées. Outre les différences de prise en compte de pertes de charge entre cette étude et les procédés de la littérature où elles sont plus réduites, une différence notable réside dans la pile à combustible qui dans le cas présent valorise moins bien la puissance entrant dans le procédé. Deux causes semblent expliquer ces performances inférieures à celles proposées dans la littérature. D'une part, le choix d'un fonctionnement en  $H_2$  dans la pile à combustible conduit à des pertes dues au découplage thermique des étapes alors que dans les procédés de la littérature, il y a une forte intégration, notamment thermique des différentes étapes. D'autre part, le fonctionnement sous  $H_2$  engendre un fort besoin de balayage en air du module de pile à combustible, coûteux énergétiquement. La conduite d'une installation avec des espèces carbonées dans la pile à combustible semble avantageuse énergétiquement mais est a priori plus délicate qu'en  $H_2$  seul, et la durée de vie des deux types d'installation doit être considérée pour réaliser un comparatif complet des deux types de procédés.

Au travers des diverses analyses de sensibilité proposées, nous avons montré qu'augmenter la pression opératoire de 5 bar permettait un léger gain sur  $\eta_{GtP}$  de 1 point et que l'ensemble des paramètres permettant de réduire le débit d'air pour refroidir la pile à combustible, c'est-à-dire l'augmentation de la tension opératoire, de l'écart entrée-sortie de température dans les cellules électrochimiques ou encore du nombre de modules de pile à combustible engendre une augmentation de l'efficacité énergétique pouvant aller jusqu'à 7,2 points par exemple pour un écart de température de 200 K, sous réserve que cette valeur ne soit pas néfaste à l'intégrité des cellules, augmentation valant 4,9 points pour une pile à combustible intégrant 2 modules au lieu d'un seul comme c'est le cas dans l'architecture du procédé de référence.

# 5. Analyse économique

Ce chapitre a pour objet l'évaluation du coût de production du MWh de SNG fabriqué par une installation basée sur le procédé Power-to-SNG et celui du MWh électrique finalement restitué au réseau dans la phase de fonctionnement Gas-to-Power de l'installation réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power. L'installation Power-to-SNG - Gas-to-Power correspond à l'installation Power-to-SNG à laquelle ont été rajoutés les éléments nécessaires pour la restitution d'électricité. Ce chapitre est scindé en deux parties. La première concerne l'évaluation économique d'une installation Power-to-SNG alors que dans la seconde partie, la réversibilité du procédé est étudiée et son évaluation économique est faite. Les conditions de fonctionnement et les performances utilisées pour ces deux parties sont celles des procédés dits de référence définis et étudiés dans les chapitres 3 et 4.

L'analyse économique de l'installation Power-to-SNG va permettre d'évaluer le coût de production du SNG et d'indiquer quelles composantes sont prépondérantes, une analyse de sensibilité sur les paramètres économiques venant compléter l'étude. Compte tenu du lien fort observé au chapitre 2 entre la production électrochimique initiale et la vitesse de dégradation associée et du fort impact économique du poste concernant les cellules électrochimiques, différents scénarios concernant la performance initiale et sa dégradation sont mis en place. Trois scénarios sont définis pour mener cette étude. Les deux premiers scénarios sont basés sur la technologie actuelle des cellules et les performances associées sont basées sur celles déterminées expérimentalement pour la cellule commerciale choisie pour ces travaux. Le premier scénario prend en compte la période dite d'établissement des performances. Il sera qualifié de risqué. Il traitera le cas de la très bonne performance initiale des cellules électrochimiques liée à une forte dégradation. Le second scénario correspond à l'évaluation économique d'une installation où le point de fonctionnement des cellules électrochimiques correspond à la performance identifiée en début de régime établi (voir chapitre 2) et la dégradation considérée sera celle observée à ce point, il s'agit du scénario actuel. Le dernier scénario envisagé est basé sur une technologie qui ne se dégraderait pas. Il s'agit du scénario prospectif idéal. Dans ce dernier cas, les performances instantanées considérées seront les mêmes que celles du scénario actuel, et on supposera l'absence de dégradation des performances électrochimiques. Pour l'ensemble de ces cas, la production de SNG sera maintenue et du fait de la variation de la densité de courant selon le scénario envisagé, les seuls éléments modifiés seront la surface électrochimique initialement requise et la stratégie mise en place pour la gestion de la dégradation des performances des cellules.

Dans la seconde partie, l'impact de la réversibilité sur le procédé est analysé et la vitesse de dégradation observée avec un fonctionnement alternant entre les deux modes est considérée. Le choix du ratio temporel de fonctionnement entre les deux modes sera discuté. À la suite de cela, une évaluation économique du coût du kWh électrique restitué au réseau est proposée. À l'instar de l'étude économique proposée pour le Power-to-SNG, différents scénarios liant

performance des empilements électrochimiques et vitesse de dégradation seront également présentés. Ces résultats sont accompagnés d'une étude de sensibilité.

Le temps alloué à ces travaux d'analyse économique étant restreint, les données utilisées dans ce chapitre sont soit issues de la littérature, soit le résultat de calculs effectués au Laboratoire d'Étude, Évaluation et Démonstration de procédés pour l'énergie (L2ED) du CEA Liten. Les résultats obtenus ont pour unique objectif de donner des indications et des tendances d'évolution et devront être impérativement complétés par des devis fournisseurs pour une évaluation plus précise des différents coûts.

## 5.1 Méthodologie

### 5.1.1 Calcul du coût actualisé de la production d'une installation

Le coût actualisé CA de la production de l'installation correspond à l'évaluation du coût de production du SNG pour l'installation Power-to-SNG par exemple, en considérant le coût d'investissement  $C_{inv}$  et le coût d'exploitation annuel  $C_{exp}$  de l'installation considérée. Il est calculé avec l'expression 5.1 où CA est le coût actualisé en € rapporté à la production,  $C_{inv,t}$  l'investissement à l'année  $t$ , égal à l'investissement total par année d'exploitation,  $C_{exp,t}$  le coût d'exploitation pour l'année  $t$ ,  $P_t$  la production de l'installation pour l'année  $t$  en kg, MWh ou encore Nm<sup>3</sup> selon le type de production, et  $\tau$  le taux d'actualisation.

$$CA = \frac{\sum_t [(C_{inv,t} + C_{exp,t}) (1 + \tau)^{-t}]}{\sum_t [P_t (1 + \tau)^{-t}]} \quad (5.1)$$

Le calcul de ce coût nécessite, par cette approche, la connaissance de l'investissement et du coût d'exploitation relatifs à l'installation.

### 5.1.2 Calcul du coût d'investissement d'une installation

L'investissement est calculé selon la décomposition de la méthode Chauvel, illustrée dans tableau 5.1.

| Investissement total de l'installation C <sub>inv</sub> |                              |                          |                   |                       |                 |                 |                   |                |
|---|------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|
| Capital amortissable                                    |                              |                          |                   |                       |                 |                 |                   | Fonds<br>roul. |
| Capital fixe  |                              |                          |                   | Intérêts<br>intercal. | Charges<br>ini. | Frais<br>démar. |                   |                |
| Investissement unités                                   |                              | Ingé-<br>-nirie          | Stock<br>rechange |                       |                 |                 | Frais<br>contrac. |                |
| I <sub>lup</sub>  | Services<br>g <sup>aux</sup> |                          |                   |                       |                 |                 |                   |                |
| ∑ coût inst.<br>+ 30 % aléa                             | 15 %<br>I <sub>lup</sub>     | 12 %<br>I <sub>lup</sub> | négligé           | 5 % Inv.<br>unités    | Durée<br>const. | négligé         | négligé           | négligé        |

TABLEAU 5.1 – Décomposition du coût d'investissement  $C_{inv}$  d'une installation.

L'investissement en limite des unités de production  $I_{lup}$  correspond aux coûts installés des équipements, incluant le matériel principal et secondaire, les dépenses d'aménagement, de montage, les frais indirects de chantier. Des provisions pour aléas sont en général ajoutées et sont évaluées dans notre cas à 30 %.

Les services généraux et aménagements d'intérêt commun incluent l'administration, les magasins, ateliers, etc. Leur coût diffère si l'implantation est réalisée sur un site industriel existant ou si un ensemble complet est construit. Il peut être estimé à 15 % de l'investissement

en limite des unités de production lorsque l'installation est implantée dans un site existant, ce qui est supposé dans cette étude.

Les frais d'étude et d'ingénierie regroupent les coûts des prestations externalisées : étude de faisabilité, réception des installations et validation de leurs performances. Ils sont difficiles à chiffrer en raison des considérations commerciales qui y sont liées et sont d'autant plus faibles (en relatif) que la taille des installations augmente ou que ces dernières se complexifient. La fourchette généralement considérée est 7-30 % de l'investissement en limite des unités de production, avec une moyenne de 12 %.

Le stock de pièces de rechange vient augmenter le coût d'investissement. Pour les pays fortement industrialisés, l'investissement relatif à ce poste peut être négligé en raison de la facilité à se procurer les pièces demandées dans des délais raisonnables.

Les frais de contracteur sont liés à l'obtention de licence d'exploitation et l'établissement de documents contractuels comme le livre de procédé et le manuel opératoire. Ils sont considérés à 5 % de l'investissement des unités dans la présente étude.

Du fait de la durée de construction de l'installation, des intérêts intercalaires sont à considérer. Ils illustrent le décalage entre le moment où l'investissement est effectué et la mise en service industrielle, moment où l'installation est opérationnelle et vend sa production. Les charges initiales, les frais de démarrage et le fonds de roulement sont négligés dans cette étude.

Les chiffres proposés dans la littérature décrivant le coût de composants ou d'installations industrielles pouvant être plus anciens que 2012, le coefficient Chemical Engineering Plant Cost Index CEPCI sera utilisé pour prendre en compte l'inflation du prix des biens et des services pour l'industrie chimique et actualiser les valeurs en monnaies 2012 avec la règle 5.2. Les valeurs des coefficients CEPCI pour différentes années figurent en annexe E.

$$\text{Valeur}_{2012} = \text{Valeur}_t \frac{\text{CEPCI}_{2012}}{\text{CEPCI}_t} \quad (5.2)$$

Une considération classique en analyse économique consiste à intégrer l'effet de taille ou de capacité. Cet effet peut s'appliquer à des composants particuliers ou à des usines complètes. La formule liant le coût d'investissement  $C_{inv}$  d'une unité de taille  $T$  au coût  $C_{ref}$  et à la taille  $T_{ref}$  d'une unité de référence s'écrit selon l'expression 5.3. Elle traduit la non linéarité entre l'évolution de l'investissement et la capacité d'une l'installation.

$$C_{inv} = C_{ref} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^n \quad (5.3)$$

Le coefficient d'extrapolation  $n$  est déterminé selon le type de composant considéré. Les valeurs classiques, issues de Chauvel *et al.* (2001), sont indiquées dans le tableau 5.2.

| Équipement                        | $n$         |
|-----------------------------------|-------------|
| Réacteur et colonne sous pression | 0,60 - 0,70 |
| Four                              | 0,80-0,85   |
| Échangeur                         | 0,65        |
| Réfrigération                     | 0,70        |
| Filtres                           | 0,60-0,65   |

TABLEAU 5.2 – Coefficients d'extrapolation  $n$  pour divers équipements (Chauvel *et al.*, 2001).

### 5.1.3 Calcul du coût d'exploitation d'une installation

En second lieu, le coût d'exploitation de l'installation est également déterminé. Toujours selon la méthode Chauvel, ce coût comprend la consommation d'énergie et de matière du procédé, la maintenance, la main d'œuvre, les taxes et assurances et les frais généraux.

La consommation de matière et d'énergie de l'installation est calculée à partir de la simulation du procédé. Le prix de l'énergie électrique dépend de la source d'alimentation : réseau de distribution, couplage à une production renouvelable, taxes locales applicables et réglementation en vigueur pour ce type d'utilisation.

Dans l'application développée ici, pour tenir compte de la mise en œuvre d'équipements au comportement très hétérogène (empilements électrochimiques vs. autres composants), le poste de maintenance est dissocié en deux parties :

- la première représente un coût fixe annuel de maintenance évalué en pourcentage du prix réel installé, fixé à 4 % des investissements, hors empilements électrochimiques,
- la seconde inclut de façon spécifique le remplacement périodique des empilements de l'électrolyseur à travers une stratégie de remplacement adaptée pour maintenir la production initiale. Cette stratégie est précisée par la suite.

Les taxes et assurances sont estimées à 2 % de l'investissement des unités par an et les frais généraux à 1 % par an.

Concernant la main d'œuvre, l'installation requiert des ouvriers, dont l'encadrement nécessite 15 % de techniciens supérieurs, eux-mêmes encadrés par 15 % d'ingénieurs. Le coût horaire du travail est de 20 €/h pour l'ouvrier, 32 €/h pour le technicien et 60 €/h pour l'ingénieur (chiffre INSEE 2011).

## 5.2 Analyse économique de l'installation Power-to-SNG

### 5.2.1 Hypothèses générales

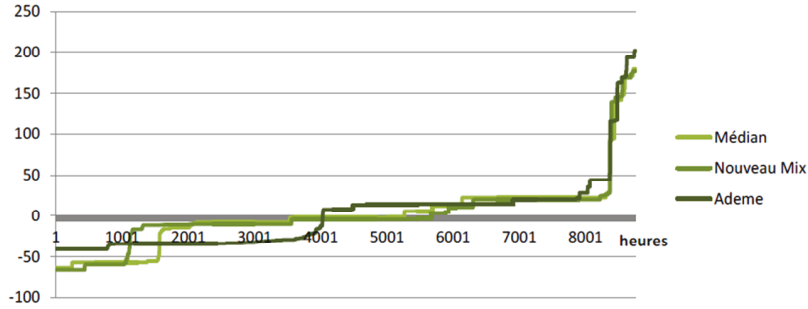
Les points de fonctionnement, les productions et les consommations du procédé Power-to-SNG de référence sont rappelés dans le tableau 5.3 et seront utilisés dans cette partie. Dans le tableau 5.4 figurent les hypothèses relatives au fonctionnement de l'installation Power-to-SNG. Du fait de la faible disponibilité de l'électricité à bas prix issue des ressources renouvelables, comme l'illustre la figure 5.1, la disponibilité de l'installation est fixée à 4500 h/an soit 51,3 %. On différencie ici le procédé Power-to-SNG de l'installation Power-to-SNG, cette dernière étant la réalisation physique, sous la forme d'une usine, du procédé Power-to-SNG.

|                        |                         |      |   |                          |       |
|------------------------|-------------------------|------|---|--------------------------|-------|
| $Q_{\text{SNG}}$       | $\text{Nm}^3/\text{h}$  | 67,2 | PCS                                     | $\text{kWh}/\text{Nm}^3$ | 10,79 |
| $P_{\text{el, EVHT}}$  | $\text{kW}_{\text{AC}}$ | 879  | Captage $\text{CO}_2$                   | $\text{kg}/\text{j}$     | 60    |
| $P_{\text{el, calo}}$  | $\text{kW}$             | 9,9  | Captage $\text{H}_2$                    | $\text{kg}/\text{j}$     | 16,8  |
| $P_{\text{el, frigo}}$ | $\text{kW}$             | 52,6 | Production $\text{O}_2$                 | $\text{kg}/\text{j}$     | 4560  |
| $P_{\text{el, méca}}$  | $\text{kW}$             | 15,0 | Consommation $\text{H}_2\text{O}$ nette | $\text{kg}/\text{j}$     | 2568  |

TABLEAU 5.3 – Description de l'installation Power-to-SNG pour une puissance installée de 725  $\text{kW}_{\text{PCS}}$  de SNG.

|                             |    |                    |
|-----------------------------|----|--------------------|
| Durée de construction       | an | 2                  |
| Durée de vie                | an | 30                 |
| Disponibilité annuelle      | %  | 51, soit 4500 h/an |
| Taux d'actualisation $\tau$ | %  | 10                 |

TABLEAU 5.4 – Hypothèses économiques de fonctionnement de l'installation Power-to-SNG.

FIGURE 5.1 – Dispersion des coûts marginaux de l'électricité en €/MWh autour de la moyenne annuelle selon différents scénarios pour le mix énergétique (Renaud *et al.*, 2013).

### 5.2.2 Stratégie de gestion des empilements

On suppose que les empilements comportent 100 cellules, la démonstration récente de bons fonctionnements observés avec des empilements de 25 cellules (Di Iorio *et al.*, 2014; Reytier *et al.*, 2014) et 50 cellules (Mineta *et al.*, 2013) ayant été faite. Les cellules ont une surface active de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  et un empilement contient  $1 \text{ m}^2$  de surface active.

Nous avons montré dans le chapitre 2 que la dégradation de la densité de courant pour les différents points de fonctionnement choisis pour cette étude n'est pas négligeable. De ce fait, pour avoir une production constante d'hydrogène, la stratégie retenue consiste à utiliser des empilements supplémentaires et à faire vieillir le parc d'empilements de façon homogène et continue avec un roulement. D'autres stratégies sont envisageables mais nécessitent l'adaptation du point de fonctionnement de l'unité d'électrolyse et donc du procédé dans son ensemble. Afin de conserver des hypothèses et des résultats cohérents entre le procédé développé et les résultats de l'analyse économique, cette stratégie est adoptée.

Pour déterminer l'âge maximal des empilements, celui-ci étant lié au niveau de dégradation global toléré et cette valeur ayant des conséquences sur la surface supplémentaire installée, le nombre d'autoclaves et le coût du remplacement, un calcul de détermination d'optimal économique est mis en place pour les scénarios risqué et actuel dont un exemple est visible en annexe E.2. Les résultats obtenus indiquent qu'il est économiquement optimal, dans les considérations économiques de cette étude, de remplacer les empilements chaque année et d'installer respectivement 571 % et 12 % de surface supplémentaire pour chacun des deux cas. L'investissement total pour un empilement étant très élevé, il existe un optimum entre la surface installée initialement incluant la surface supplémentaire pour compenser la dégradation des performances et la fréquence de remplacement de ces mêmes empilements.

Concernant le niveau de production initiale et de la vitesse de dégradation associée pour la partie électrolyse, les différents scénarios sont présentés dans le tableau 5.5, la production de SNG est maintenue constante dans les 3 scénarios et de ce fait, la surface électrochimique est adaptée en fonction de la densité surfacique de production associée moyennée sur le temps opératoire, suite aux conclusions expérimentales obtenues dans le chapitre 2 (voir

tableau 2.11). La densité de courant considérée ici prend en compte l'effet de mise sous pression et l'effet d'empilement. Dans ce tableau,  $S_{\text{supp}}$  représente le rapport entre la surface  $S$  initialement nécessaire à la production et la surface installée pour maintenir la production constante malgré la dégradation des performances.

| Scénario          |                    | Risqué          | Actuel  | Prospectif idéal |
|-------------------|--------------------|-----------------|---------|------------------|
| $S$               | $\text{m}^2$       | 25              | 115     | 115              |
| $j$               | $\text{A cm}^{-2}$ | -2,51           | -0,547  | -0,547           |
| Dégradation       |                    | initiale, forte | établie | $\emptyset$      |
| $S_{\text{supp}}$ | %                  | 571             | 12      | 0                |
| Âge max. emp      | an                 | 1               | 1       | 30               |

TABLEAU 5.5 – Conditions de fonctionnement de l'installation Power-to-SNG pour maintenir la production de SNG à  $725 \text{ kW}_{\text{PCS}}$  dans les différents scénarios envisagés. La densité de courant indiquée est la valeur considérée en début de scénario.

### 5.2.3 Coût d'investissement de l'installation Power-to-SNG

Pour déterminer le coût d'investissement de l'installation, chaque grand composant est chiffré dans un premier temps. L'expression du coût réel installé selon la capacité du composant est proposée dans la section suivante.

#### 5.2.3.1 Coûts installés des composants de l'installation Power-to-SNG

**Coût des empilements électrochimiques** Pour cette partie, les coûts sont ramenés par unité de surface active de l'électrolyseur. Des études menées au L2ED début 2014 ont montré que le coût de fabrication d'un empilement de cellules à oxydes solides est évalué à  $1890 \text{ €/m}^2$  pour une usine de fabrication produisant  $10000 \text{ m}^2/\text{an}$ . Les cellules produites sont l'équivalent en matériaux et structure de celles utilisées tout au long de ce travail. Il faut ajouter à ce coût la marge du fabricant, prise à 10 % dans notre cas, pour obtenir le prix de vente de l'empilement égal à  $2079 \text{ €/m}^2$ . L'installation des empilements est considérée à travers le facteur multiplicatif valant 2,91 dans ce cas (Chauvel *et al.*, 2001) incluant le génie civil, l'instrumentation, le montage et les frais indirects de chantier. Le prix unitaire installé de l'empilement est alors évalué à  $6044 \text{ €/m}^2$ . On ajoute à cela le prix de la tuyauterie, évaluée à  $27,4 \text{ €/m}^2$ . Pour le remplacement d'un empilement, seuls les frais de montage et l'achat de l'empilement sont engagés et le prix au remplacement est évalué à  $3686 \text{ €/m}^2$ .

**Coût des autoclaves** Du fait du fonctionnement à très haute température et sous pression de l'électrolyseur, les empilements doivent être contenus dans des enceintes autoclaves. Le nombre d'autoclaves requis est égal à l'âge maximal des empilements, pour faciliter les interventions de remplacement additionné d'un autoclave supplémentaire pour prévoir le roulement d'installation des nouveaux empilements.

Selon le nombre d'empilements contenus dans l'autoclave, le volume utile va varier. Un empilement a la forme d'un parallélépipède droit dont la base carrée mesure  $0,12 \text{ m}$  de côté et dont la longueur est de  $0,5 \text{ m}$ . Du fait de la présence des échangeurs thermiques à haute température, du surchauffeur et des tuyauteries, le volume occupé par un empilement avec ses utilitaires est fixé à  $0,03 \text{ m}^3$ . Le taux de vide dans l'autoclave est fixé à 60 % pour prendre en compte le volume dédié aux tuyauteries d'amenée et à l'isolant thermique.

Le prix de l'autoclave est déterminé à partir de la loi d'extrapolation 5.3 appliquée aux données fournisseurs avec  $n$  valant 0,6, la valeur de référence étant un prix de 15 k€ pour une enceinte de 0,0785 m<sup>3</sup> résistant à 34 bar. Les études L2ED ont montré que le coût de l'isolant thermique correspond à la moitié du coût de l'autoclave non isolé, ce qui est également considéré ici.

**Coût de l'alimentation électrique** Dans cette approche, le coût réel installé de l'alimentation électrique incluant le convertisseur AC/DC est fixé à 160 €/kW<sub>AC</sub>, (Fu *et al.*, 2010), coût exprimé en €-2012. Pour notre installation de référence consommant 879 kW<sub>AC</sub>, le coût installé de l'alimentation électrique est de 140 k€.

**Coût des échangeurs thermiques** Le L2ED a fourni pour un procédé incluant uniquement l'unité d'électrolyse produisant 100 kg<sub>H<sub>2</sub></sub>/j le chiffrage de 84 k€ pour le coût installé du réseau d'échangeurs thermiques. L'adaptation de capacité est calculée avec  $n$  valant 0,65.

Pour les résistances électriques du surchauffeur assurant la surchauffe de la vapeur en entrée d'électrolyseur, le coût est basé sur le prix d'achat de résistances électriques pour les fours d'électrolyse du laboratoire. Pour une puissance électrique de 4 kW, le prix fournisseur est de 1840 €-2012. Ce prix est multiplié par 1,2 pour l'installation et la règle du changement d'échelle avec une valeur de  $n$  de 0,80 est appliquée.

On obtient alors un coût réel installé pour le réseau d'échangeurs thermiques avec le surchauffeur de 263 k€. Les échangeurs thermiques requis dans l'installation Power-to-SNG pour l'étape de méthanation sont inclus dans le chiffrage de la méthanation et ceux relatifs à la purification des gaz sont inclus dans le chiffrage des unités concernées.

**Coût des compresseurs** Dans leurs travaux, Park *et al.* (2013) proposent pour évaluer le coût installé des compresseurs, un coût de 91562 \$, soit en prenant en compte l'installation, un coût de 267 k€-2012 pour une capacité de 445 kW<sub>el</sub>, avec un coefficient d'extrapolation de 0,67. L'application de ce calcul pour chacun des compresseurs requis dans le procédé donne un coût installé évalué à 20,2 k€. Le compresseur pour la recirculation des gaz autour du réacteur de méthanation R1 n'est pas inclus dans ce calcul puisqu'il est pris en compte dans les chiffres relatifs à l'unité de méthanation. Hormis cette recirculation, le travail de compression principal du procédé concerne la mise en forme de l'oxygène produit par électrolyse.

**Coût des réacteurs de méthanation** Pour évaluer le coût réel installé de l'unité de méthanation comprenant les réacteurs, les échangeurs intermédiaires et le compresseur pour la recirculation des gaz, des données issues de la littérature pour des unités semblables sont utilisées. Le tableau 5.6 rassemble les données relevées dans les travaux proposés par Gray *et al.* (2004); Udengaard (2008); Gribik *et al.* (2010) et Rath (2011).

| Référence       |                     | Gray <i>et al.</i><br>2004 | Udengaard<br>2008 | Gribik <i>et al.</i><br>2010 | Rath<br>2011 |
|-----------------|---------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------|--------------|
| Coût            | M€-2012             | 32,1                       | 0,075             | 82,5                         | 0,0462       |
| Capacité        | MW <sub>PCS</sub>   | 398                        | 1,83              | 1770                         | 1,94         |
| Coût réel inst. | €/kW <sub>PCS</sub> | 80,8                       | 41,0              | 46,6                         | 23,8         |

TABLEAU 5.6 – Coûts réels installés pour des unités de méthanation issus de la littérature.



Dans les travaux de Gray *et al.* (2004), les chiffres proposés s’adressent à une installation de méthanation de syngas à trois étages où le ratio  $H_2/CO$  du gaz d’alimentation vaut 3. Le coût annoncé correspond au coût réel installé.

Pour Udengaard (2008), il s’agit également de la méthanation de syngas. L’installation comprend trois à quatre réacteurs adiabatiques permettant de produire un gaz contenant 94 % de  $CH_4$  en sortie d’unité. Le coût indiqué est le coût installé.

Gribik *et al.* (2010) considèrent dans leurs travaux la méthanation de syngas. Pour cela, trois réacteurs en série de type Tresp<sup>TM</sup> sont mis en place. Un recyclage à 83 % autour du premier réacteur est considéré. Les deux premiers réacteurs travaillent à haute température (521 K) avec un catalyseur dédié alors que le dernier réacteur est à plus basse température (463 K) et contient un catalyseur adapté à ce niveau. Les réacteurs sont adiabatiques et le gaz est refroidi entre chacun des réacteurs.

Enfin, Rath (2011) propose le coût installé d’une unité de méthanation de syngas comprenant également des réacteurs Tresp<sup>TM</sup>. Là-aussi, le premier réacteur est à haute température (573-973 K), le deuxième travaillant à plus basse température (473 K). Le retrait de l’eau par condensation est inclus.

Dans les présents travaux, nous choisissons d’utiliser le coût proposé par Gribik *et al.* (2010) qui est une valeur intermédiaire en termes de coût normalisé des valeurs de la littérature. L’unité proposée par Gribik *et al.* (2010) étant bien plus importante que la capacité requise dans notre installation, l’influence de la capacité est prise en compte avec la loi d’adaptation 5.3 et le facteur d’extrapolation pris égal à 0,65, valeur décrivant les réacteurs sous pression. Avec ces considérations, le coût installé de l’unité de méthanation dans notre installation Power-to-SNG est évalué à 505 k€.

**Coût de la purification par MEA** L’unité de lavage par MEA est requise pour capter le  $CO_2$  restant dans le SNG en sortie de l’étage de méthanation. Dans leurs travaux, Abu-Zahra *et al.* (2007) détaillent les différents éléments permettant de déterminer, entre autres, le coût réel installé d’une unité de captage de  $CO_2$  par lavage MEA. Pour une unité captant 408  $t_{CO_2}/h$ , le coût installé de l’unité est évalué à 49,46 M€-2012, ce coût incluant les équipements et leur installation, la tuyauterie et l’installation électrique. Le détail des équipements considérés et des coûts associés sont fournis. Comme pour l’unité de méthanation, l’effet de capacité est pris en compte avec la loi d’extrapolation et une valeur de  $n$  de 0,65. Cela permet d’évaluer le coût réel installé du captage de  $CO_2$  requis dans le procédé Power-to-SNG à 20,2 k€. Ce coût paraît peu élevé en comparaison des ordres de grandeurs obtenus par ailleurs (Bonnin, 2014).

**Coût de la filtration membranaire** La filtration membranaire permet de retirer l’hydrogène en excès contenu dans le SNG afin de satisfaire aux exigences du réseau et d’avoir une teneur résiduelle en  $H_2$  inférieure à 6 %. Deux évaluations économiques de modules de filtration membranaire pour la production d’hydrogène sont proposées dans la littérature (Myers *et al.*, 2002; Acquaviva, 2009). La technologie considérée est celle des membranes métalliques. Les données relatives sont présentées dans le tableau 5.7.

On observe un fort écart entre les deux coûts proposés. Il semble que les membranes proposées par Myers *et al.* (2002) soient très performantes et peu coûteuses, ce qui donne un coût optimiste de la filtration. Le chiffre obtenu à partir des données proposées par Acquaviva (2009), moins optimiste, est choisi et un facteur multiplicatif de 1,2 est appliqué pour l’installation des modules de membrane. La variation de capacité est prise en compte

| Référence      |                         | Myers <i>et al.</i> (2002) | Acquaviva (2009) |
|----------------|-------------------------|----------------------------|------------------|
| Coût           | €-2012/m <sup>2</sup>   | 6687                       | 8922             |
| Capacité       | kgH <sub>2</sub> /j     | 115                        | 100              |
| Coût normalisé | €/(kgH <sub>2</sub> /j) | 243                        | 3169             |

TABLEAU 5.7 – Coût des membranes de filtration pour la production de H<sub>2</sub>.

avec la loi d'extrapolation pour  $n$  valant 0,60. Le coût réel installé du module de filtration isolant 16,8 kgH<sub>2</sub>/j est alors évalué à 108 k€.

**Coût des machines frigorifiques** Pour cet équipement, on ne dispose que d'une évaluation de l'investissement total de l'unité de réfrigération, c'est à dire du coût réel installé, additionné des autres postes nécessaires à l'évaluation de l'investissement total pour l'installation. O'Brien *et al.* (2000) évaluent à 13,62 M€-2012 l'investissement pour une unité de production de froid à 243 K. La capacité de l'installation est de 8,29 MW<sub>th</sub>. La règle d'extrapolation pour adapter ce chiffre à la capacité de notre installation est utilisée avec une valeur de  $n$  de 0,70. L'investissement relatif aux machines frigorifiques produisant 89 kW<sub>th</sub> pour refroidir et assécher le SNG dans l'installation mise en place ici est évalué à 608 k€.

**Coût du contrôle commande** Les données proposées par le L2ED indiquent que le coût relatif au contrôle commande pour l'ensemble de l'installation Power-to-SNG peut être évalué en le considérant égal à 10 % de la somme des coûts installés des différents composants considérés dans cette étude. Dans cette application, le contrôle commande est évalué entre 302 et 210 k€ selon le scénario considéré.

### 5.2.3.2 Investissement total de l'installation Power-to-SNG

Pour évaluer l'investissement total de l'installation Power-to-SNG, les coûts réels installés des composants présentés sont additionnés, excepté pour la machine frigorifique pour laquelle la valeur obtenue dans la littérature concerne l'investissement total. La démarche pour déterminer l'investissement  $C_{inv}$  est celle indiquée en début de chapitre. L'investissement relatif à la machine frigorifique est ajouté à l'investissement obtenu.

L'investissement obtenu pour l'installation de 0,725 MW<sub>PCS</sub> considérée dans les trois scénarios est évalué à 9,63 €/W<sub>PCS</sub> pour le scénario risqué, 8,52 €/W<sub>PCS</sub> pour le scénario actuel et à 7,07 €/W<sub>PCS</sub> dans le cas prospectif idéal. La répartition des différentes unités est indiquée en figure 5.2.

Deux postes sont prépondérants : les empilements de l'électrolyseur et les enceintes autoclaves valant respectivement 25 % et 24 % de l'investissement dans le scénario actuel, suivis par les réacteurs de méthanation évalués à 16 %. L'investissement relatif à l'électrolyse comprenant les empilements, les autoclaves, les compresseurs et les échangeurs compte pour 66 % de l'investissement total pour le scénario risqué, 62 % pour le actuel et 56 % pour le scénario prospectif idéal. Dans le scénario prospectif idéal, comme les empilements ne se dégradent pas, il n'y a pas d'autoclave supplémentaire pour permettre le roulement, cela expliquant la différence de proportions entre la part des empilements et la part des autoclaves par rapport aux deux scénarios précédents. La part de l'investissement réservée à la purification des gaz, incluant le lavage MEA, la machine frigorifique et la membrane vaut 12,3 % dans le scénario risqué, 13,9 % dans le scénario actuel et 16,8 % dans le scénario prospectif idéal, proportion semblable à celle réservée aux méthaneurs.

## 5. Analyse économique

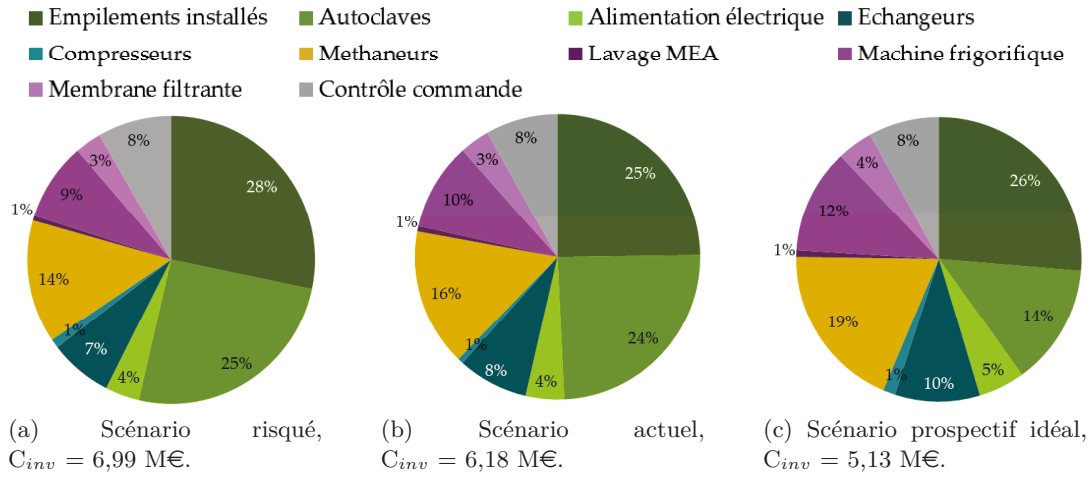


FIGURE 5.2 – Répartition en % de l'investissement de l'installation Power-to-SNG selon les différents scénarios, pour une capacité installée de  $725 \text{ kW}_{\text{PCS}}$ .

L'investissement pour l'unité de méthanation proposé par ailleurs (Grond *et al.*, 2013) donne, pour des unités de taille similaire à l'installation Power-to-SNG un investissement de  $1,7 \text{ €/W}_{\text{PCS}}$ , ce qui est en accord avec notre calcul où l'investissement pour l'unité de méthanation est évalué à  $1,33 \text{ €/W}_{\text{PCS}}$ .

Concernant l'investissement pour la production d'hydrogène, Rivera-Tinoco (2009) propose un investissement de 260 M€ pour une installation produisant  $130 \text{ t}_{\text{H}_2}/\text{j}$ , soit un coût de  $2 \text{ k€}/(\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{j})$ . La technologie utilisée est également celle des cellules à oxydes solides. Ces chiffres sont à comparer à l'investissement de 4,35 M€ dans le scénario actuel comprenant l'électrolyseur, les enceintes autoclaves, les échangeurs et compresseurs ainsi que l'alimentation électrique. La présente installation produit  $561,5 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{j}$ , soit un investissement de  $7,7 \text{ k€}/(\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{j})$ . L'investissement pour la partie production d'hydrogène est élevé dans notre calcul, en comparaison des chiffres donnés par Rivera-Tinoco (2009) qui sont plus modérés. Cela s'explique par l'absence d'autoclaves dans le calcul qu'il propose, malgré une pression opératoire de l'électrolyseur de 20 bar, et par la considération d'un coût de fabrication de la surface électrochimique très bas, basé sur les objectifs annoncés par le US Department of Energy et estimé à  $544 \text{ €/m}^2$ . Les autres hypothèses et résultats de ses calculs sont une densité de courant dans les cellules de  $0,35 \text{ A cm}^{-2}$ , un taux de conversion de la vapeur de 75 %, une tension de cellule de 1,26 V et une surface active totale de  $41200 \text{ m}^2$ . La dégradation est considérée dans l'étude proposée à travers un remplacement des empilements tous les 5 ans. Hors autoclaves, l'investissement de notre unité pour la production de  $\text{H}_2$  uniquement est estimé à  $5,1 \text{ k€}/(\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{j})$ , ce qui est davantage en accord avec l'investissement proposé par Rivera-Tinoco (2009), et si la surface supplémentaire est également retirée de l'investissement, ce dernier devient  $4,58 \text{ k€}/(\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{j})$  pour la production de  $\text{H}_2$  uniquement.

Concernant l'investissement total de l'installation Power-to-SNG, Benjaminsson *et al.* (2013) ont calculé les investissements relatifs à différentes unités Power-to-SNG incluant une technologie d'électrolyse à basse température, voir tableau 5.8. Il semble que l'investissement pour les petites installations Sunfire soit très supérieur à celui d'installations ETOGAS, cet investissement devenant équivalent pour des installations plus conséquentes. Ces investissements sont comparables à celui déterminé ici, valant entre  $7,07$  et  $9,63 \text{ €/W}_{\text{PCS}}$  selon le scénario retenu pour une installation produisant  $67,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de SNG. L'écart avec l'invest-

|                |                    | Sunfire |       |      | ETOGAS |       |       |
|----------------|--------------------|---------|-------|------|--------|-------|-------|
| Capacité       | Nm <sup>3</sup> /h | 100     | 300   | 600  | 125    | 250   | 625   |
| Capacité       | MW <sub>PCS</sub>  | 1,1     | 3,3   | 6,6  | 1,38   | 2,8   | 6,9   |
| Investissement | M€                 | 10,46   | 17,34 | 23,8 | 7,90   | 11,91 | 25,16 |
| Investissement | €/W <sub>PCS</sub> | 9,51    | 5,25  | 3,60 | 5,74   | 4,33  | 3,65  |

TABLEAU 5.8 – Investissements proposés dans la littérature pour des installations Power-to-SNG (Benjaminsson *et al.*, 2013), hypothèse : PCS = 11 kWh/Nm<sup>3</sup>.

tissement d'une unité Sunfire de 100 Nm<sup>3</sup>/h de capacité comparable à celle étudiée ici vaut entre -26 % et +1,3 %.

Par ailleurs, en 2012, Reichert évalue l'investissement d'une installation incluant une technologie d'électrolyse à basse température à 1750 €/kW<sub>el</sub> pour une unité produisant 6,7 MW<sub>PCS</sub> de gaz, cela étant équivalent à un investissement de 2,82 €/W<sub>PCS</sub>, valeur plus basse que celles relatives aux installations fonctionnant à basse température annoncées par Benjaminsson *et al.* (2013).

#### 5.2.4 Coût d'exploitation de l'installation Power-to-SNG

Comme indiqué en début de chapitre, le coût d'exploitation est calculé en déterminant le prix de l'énergie et de la matière consommées dans le procédé, ainsi que les frais opératoires de l'installation. Les données utilisées dans le calcul du coût d'exploitation sont résumées dans le tableau 5.9.

| Énergie et matière |                   |       | Frais opératoires  |  |     |
|--------------------|-------------------|-------|--------------------|--|-----|
| Électricité        | €/MWh             | 25    | Maintenance        | % (C <sub>inv</sub> - C <sub>inv,emp</sub> ) | 4   |
| Eau désionisée     | €/m <sup>3</sup>  | 10    | Taxe et assurances | % Inv. unités                                | 2   |
| Catalyseur         | k€/m <sup>3</sup> | 187,5 | Frais généraux     | % Inv. unités                                | 1   |
| MEA                | €/t               | 1520  | Main d'œuvre       | ouvrier                                      | 0,2 |

TABLEAU 5.9 – Prix de l'énergie et des matières consommées dans le procédé et hypothèses économiques pour les frais opératoires.

Une source d'eau désionisée est requise pour former la vapeur alimentant l'électrolyseur et son prix est fixé à 10 €/m<sup>3</sup>. Le coût de l'électricité est fixé à 25 €/MWh, dans l'hypothèse où le coût de production de l'électricité issue des ressources renouvelables est quasi nul et seul reste le coût accompagnant la mise sur le réseau électrique (Jørgensen et Ropenus, 2008). Cette situation serait liée à une forte production assurée par les installations solaires et éoliennes lors de l'utilisation de l'installation Power-to-SNG. La consommation nette en eau et la consommation en électricité du procédé sont détaillées dans le tableau 5.3 et valent respectivement 2568 kg/j et 957 kW<sub>el</sub>.

Hormis la maintenance particulière des empilements électrochimiques et la maintenance régulière des divers éléments classiques fixée à 4 % de l'investissement par an, un tel procédé nécessite le remplacement du catalyseur de méthanation et un appoint en MEA afin de compenser les pertes par dégradation notamment. Le catalyseur de méthanation est intégralement remplacé tous les 2 ans et le coût est estimé à 250 €/kg<sub>cat</sub> (Grond *et al.*, 2013), coût en accord avec les propositions de la société Ibercat, fournisseur de catalyseurs à base de

## 5. Analyse économique

nickel sur alumine pour la méthanation, de 230 €/kg<sub>cat</sub>. La masse volumique du catalyseur sous forme d'extrudât est de 750 kg/m<sup>3</sup>.

Abu-Zahra *et al.* (2007) estiment l'appoint nécessaire en MEA à 1,5 kg par tonne de CO<sub>2</sub> capté, avec un prix de MEA de 1520 €/t<sub>MEA</sub>. Dans le projet européen ReCO<sub>2</sub>, la dégradation de l'amine MEA est estimée à 3 kg/t<sub>CO<sub>2</sub></sub>, valeur considérée dans cette étude.

Pour la main d'œuvre nécessaire, l'installation étant très automatisée, on suppose que 0,2 ouvrier est présent à plein temps sur le site pour la capacité installée (données L2ED).

Le coût lié au remplacement des empilements d'électrolyse est évalué à 6,07 et à 4,67 M€ par an pour les cas risqué et actuel et est nul pour le cas prospectif idéal. Il comprend le coût actualisé des empilements de remplacement et les frais de montage. Finalement, le coût d'exploitation de l'installation est respectivement évalué à 6,63 M€/an, 5,20 M€/an et à 0,482 M€/an pour les cas risqué, actuel et prospectif idéal, avec la répartition proposée en figure 5.3.

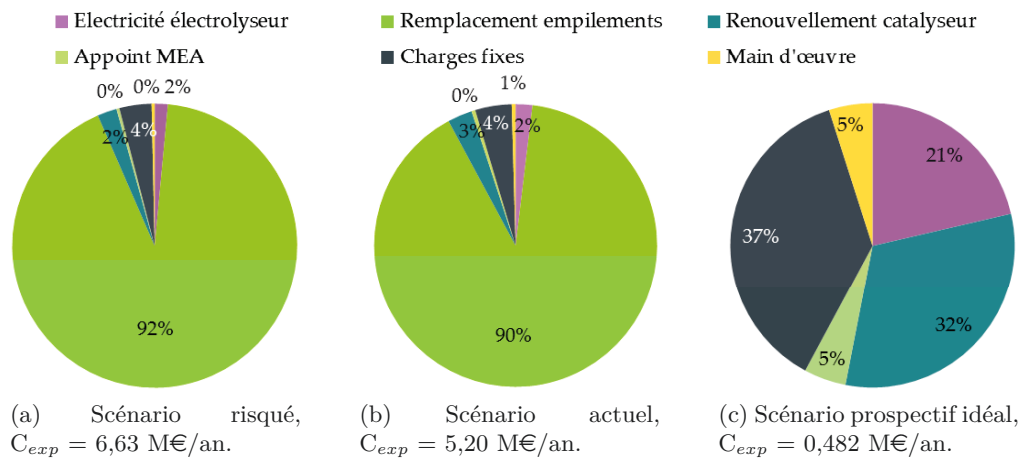


FIGURE 5.3 – Répartition en % du coût d'exploitation de l'installation Power-to-SNG selon les différents scénarios.

Le coût d'exploitation annuel représente 95,6 % de l'investissement pour le scénario risqué, respectivement 84,3 et 9,5 % pour les scénarios actuel et prospectif idéal. Sans la part due au remplacement des empilements et la part de l'énergie électrique fournie à l'électrolyseur, le coût d'exploitation est évalué à 450 k€/an, 430 k€/an et 384 k€/an soit respectivement par an 6,5, 6,9 et 7,5 % de l'investissement, cela étant cohérent avec les ratios classiquement observés pour l'industrie, notamment pour les unités de méthanation où le ratio est de 10 % (Grond *et al.*, 2013). Dans son étude, Reichert (2012) considère que le coût d'exploitation de son installation incluant un électrolyseur alcalin vaut 3 %/an de l'investissement, ce qui est optimiste pour un procédé incluant des réacteurs catalytiques entre autres.

### 5.2.5 Coût actualisé du SNG produit

Le coût actualisé CA<sub>SNG</sub> du SNG produit par l'installation Power-to-SNG est évalué à partir du coût d'investissement et du coût d'exploitation selon l'expression 5.1 indiquée en début de chapitre. La valeur obtenue pour le scénario risqué est de 567 €/MWh<sub>PCS</sub>, elle atteint 494 €/MWh<sub>PCS</sub> dans le cas actuel et est minimale pour le cas prospectif idéal avec 304 €/MWh<sub>PCS</sub>.

La répartition des différents postes dans le coût actualisé du SNG est indiquée en figure 5.4 pour la capacité installée de 725 kW<sub>PCS</sub>. Dans cette représentation, il apparaît que

l'investissement initial représente une part forte dans le coût actualisé (entre 38 et 52 %), suivie pour les deux premiers scénarios de la part dédiée au remplacement des empilements pour 33 % et 29 %, puis de la part Opération & Maintenance, hors énergie et remplacement des empilements, évaluée entre 23 % et 25 %, part devenant 37 % dans le scénario prospectif idéal.

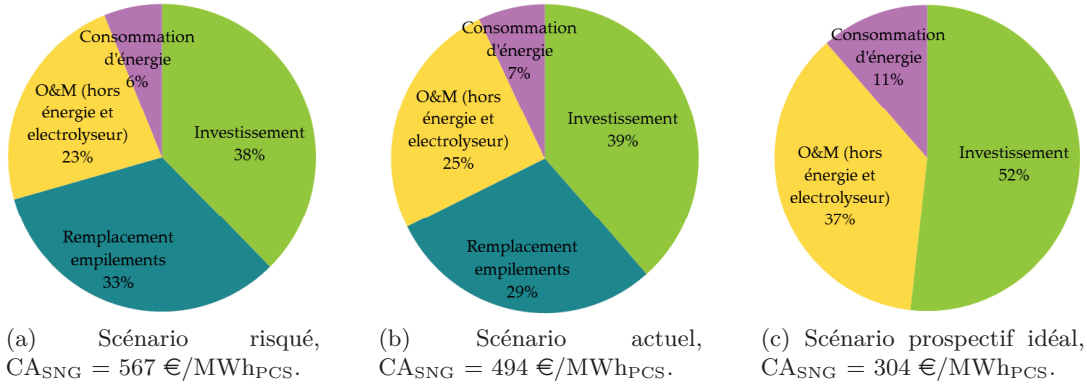


FIGURE 5.4 – Répartition en % du coût actualisé CA du SNG de l'installation Power-to-SNG selon les différents scénarios.

Reichert (2012), dans son analyse économique d'un système incluant la technologie d'électrolyse à basse température, donne un coût actualisé moyen de 68 €/MWh<sub>PCS</sub> pour une capacité installée de 6,7 MW<sub>PCS</sub>, une disponibilité de 4500 h/an et un coût de l'électricité de 25 €/MWh. Quant à Benjaminsson *et al.* (2013), le coût actualisé calculé pour l'installation Sunfire 300 de capacité 3,3 MW<sub>PCS</sub> est de 118 €/MWh<sub>PCS</sub>, avec comme hypothèse un coût de l'électricité de 25 €/MWh et une disponibilité annuelle de 8600 h, soit 98 %. Dans cette étude, la dégradation de l'électrolyseur est incluse dans le poste de maintenance, fixé à 3 % de l'investissement. Les hypothèses concernant la capacité de l'installation, sa disponibilité annuelle et la dégradation des performances électrochimiques expliquent la valeur plus faible du coût de production du substitut de gaz naturel obtenu dans cette étude.

### 5.2.6 Analyse de sensibilité sur le coût actualisé pour le scénario actuel

Cette analyse de sensibilité s'intéresse à l'influence des différentes hypothèses techniques et économiques faites pour déterminer le coût actualisé. Parfois éloignées de la réalité, les valeurs des paramètres choisies permettent de voir le poids du paramètre considéré dans le coût actualisé. Les paramètres et valeurs associées pour cette étude sont présentés dans le tableau 5.10 et le coût obtenu pour chacune des valeurs des paramètres est présenté en figure 5.5. Ces résultats concernent uniquement le scénario actuel pour une capacité installée de 725 kW<sub>PCS</sub>.

Cette étude de sensibilité permet de voir, dans un premier temps, que le taux d'actualisation et le prix de vente des empilements sont des paramètres influençant fortement le coût actualisé du SNG. Pour un taux d'actualisation  $\tau$  de 5 % ou 15 %, le coût actualisé varie de -15 % et 17 % respectivement. Pour un prix de vente réduit des empilements à 1100 €/m<sup>2</sup> au lieu de 2079 €/m<sup>2</sup>, le gain sur le coût du SNG est de 20 % et pour un prix de vente de 2750 €/m<sup>2</sup>, correspondant à une marge sur le coût de fabrication de 45 % au lieu de 10 %, la perte est estimée à 13 %. La purification du SNG coûte 42 €/MWh<sub>PCS</sub>, soit 8,4 % du coût. Les variations sur les prix des consommables, comme le catalyseur et l'électricité, font respectivement varier le coût du SNG de +2,7 % à -2,1 % et de +6,2 % à -6,2 % dans



## 5. Analyse économique

| Paramètre                   |                   | Pessimiste | Référence | Optimiste |
|-----------------------------|-------------------|------------|-----------|-----------|
| Taux d'actualisation        | %                 | 15         | 10        | 5         |
| Durée de construction       | an                | 3          | 2         | 1         |
| Durée d'exploitation        | an                | 20         | 30        | 40        |
| Age max. empilements        | an                | 2          | 1         | -         |
| Purification SNG            | -                 | -          | avec      | sans      |
| Prix de vente empilements   | €/m <sup>2</sup>  | 2750       | 2079      | 1100      |
| Coût catalyseur             | k€/m <sup>3</sup> | 250        | 187,5     | 150       |
| Coût électricité            | €/MWh             | 50         | 25        | 0         |
| Valorisation O <sub>2</sub> | €/t               | -          | 0         | 20 - 70   |
| Prix CO <sub>2</sub>        | €/t               | 50         | 0         | -50       |

TABLEAU 5.10 – Paramètres et conditions étudiés dans l'analyse de sensibilité du coût actualisé du SNG pour le scénario actuel.

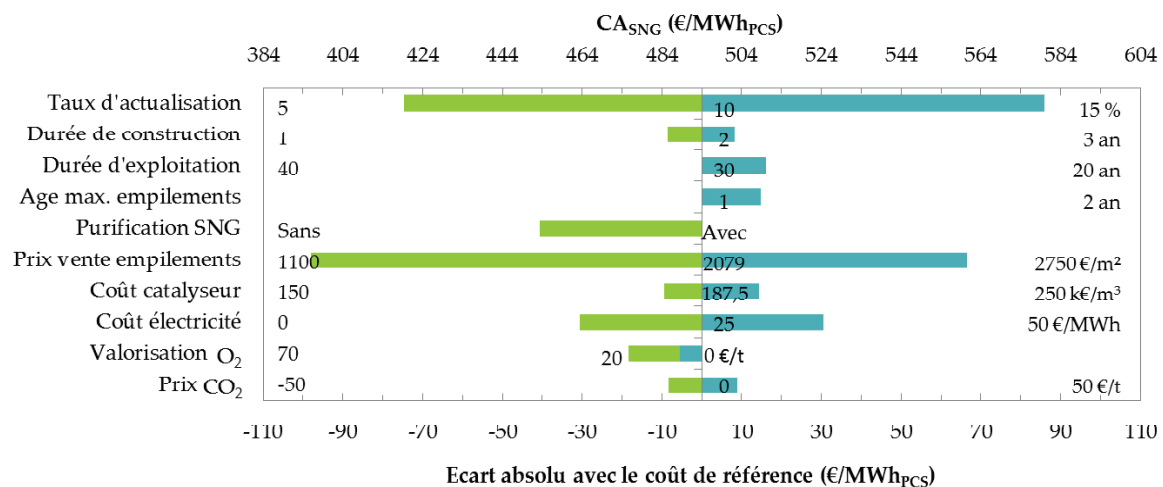


FIGURE 5.5 – Sensibilité du coût actualisé du SNG selon différents paramètres économiques et techniques pour le scénario actuel.

les gammes étudiées. Dans le cas où l'oxygène produit par électrolyse est valorisé par une vente à 70 ou 20 €/t, alors le gain sur le coût du SNG est respectivement de 3,7 et 1,1 %. Concernant le coût du CO<sub>2</sub> consommé par l'installation, dans le cas où son prix d'achat est de 50 €/t, la perte sur le coût du SNG est de 1,8 % et si sa consommation est rémunérée à 50 €/t, le gain est évalué à 1,8 %.

Il est notable ici qu'utiliser les empilements pendant 2 ans au lieu de 1 an dans le cas de référence engendre un surcoût de 3 %, cela étant lié à la surface supplémentaire requise pour compenser la perte. L'investissement total lié à l'installation de surface supplémentaire est très important devant le coût du remplacement d'un électrolyseur, puisque l'investissement prend en compte le prix de l'empilement, son installation, l'autoclave puis l'ensemble des autres postes décrits dans le tableau 5.1. Pour le remplacement, seul le coût actualisé de l'empilement installé est à considérer, ce qui est bien moins conséquent que le coût d'investissement. De ce fait, il est économiquement avantageux d'installer peu de surface et de la changer régulièrement.

Pour qualifier plus en détail l'influence du prix de l'électricité, différents prix entre 0 et 50 €/MWh sont considérés, et cela pour des disponibilités annuelles de l'installation

comprises entre 1500 h/an et 8800 h/an. Les résultats relatifs à une installation de capacité de 725 kW<sub>PCS</sub> sont présentés en figure 5.6.

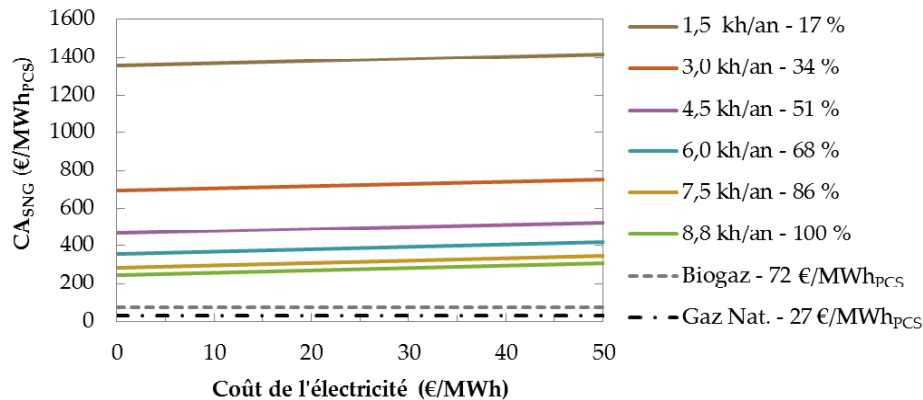


FIGURE 5.6 – Sensibilité du coût actualisé du SNG selon le coût de l'électricité pour différentes disponibilités annuelles de l'installation dans le cas du scénario actuel.

Quels que soient le prix de l'électricité et la disponibilité annuelle de l'installation, le coût du SNG produit n'est pas compétitif avec les prix du biogaz (72 €/MWh<sub>PCS</sub>) et du gaz naturel (27 €/MWh<sub>PCS</sub>) pour notre installation de petite capacité. Cependant, plus la disponibilité est importante et plus le prix de l'électricité est bas, et plus le coût est réduit. Dans le cas extrême où l'électricité est gratuite et où l'installation fonctionne toute l'année, on obtient un coût actualisé de 247 €/MWh<sub>PCS</sub>, soit 50 % de moins que le coût obtenu pour un prix de 25 €/MWh et une disponibilité annuelle de 51 %.

Enfin, on s'intéresse dans une dernière étude à l'influence de la taille de l'installation pour le scénario actuel. La courbe de la figure 5.7 décrit l'évolution du coût actualisé pour des installations dont la capacité évolue entre 725 kW<sub>PCS</sub> et 150 MW<sub>PCS</sub> pour la production de substitut de gaz naturel. Comme la loi d'adaptation en capacité le suggère, plus l'installation est importante, plus le coût actualisé est réduit. On note que la loi d'adaptation en capacité n'est pas appliquée aux empilements électrochimiques. Pour une installation de 150 MW<sub>PCS</sub>, le coût actualisé est évalué à 365 €/MWh<sub>PCS</sub>, soit un gain par rapport à l'installation de référence, marquée par la croix rouge, de 26 %.

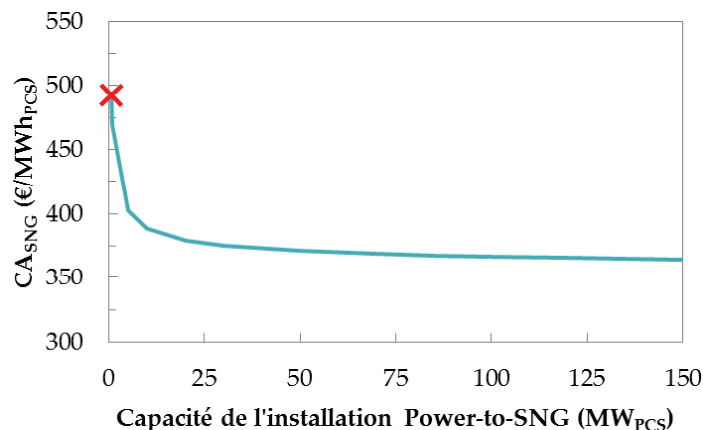


FIGURE 5.7 – Évolution du coût actualisé du SNG selon la taille de l'installation pour le scénario actuel.



### 5.2.7 Conclusion de l'analyse économique de l'installation Power-to-SNG

Dans cette section, l'investissement et le coût d'exploitation d'une installation Power-to-SNG basée sur le procédé Power-to-SNG développé dans le chapitre 3 ont été déterminés, et ce pour différents scénarios de gestion de la performance électrochimique des empilements et de sa dégradation. Les valeurs obtenues pour l'investissement sont cohérentes avec celles reportées dans la littérature. Il a également été mis en évidence un fort coût d'exploitation pour l'installation Power-to-SNG, notamment du fait du remplacement des empilements de l'électrolyseur. Ces deux coûts ont permis de calculer le coût actualisé du SNG produit par l'installation. Comme la dégradation est un facteur pénalisant pour notre étude et souvent réduit voire négligé dans les études proposées par ailleurs dans la littérature, le coût actualisé de SNG a été également calculé en considérant les performances des empilements constantes. Dans ces conditions, le coût actualisé du SNG reste extrêmement élevé par rapport aux chiffres de la littérature, ce qui laisse suggérer des hypothèses de calcul de coût d'exploitation dans la littérature conduisant à un coût très faible. Cette tendance est accentuée par la faible capacité de notre installation, puisqu'il a également été démontré qu'augmenter la capacité de l'installation avait des conséquences positives sur le coût actualisé du SNG.

## 5.3 Analyse économique de l'installation réversible

Dans l'objectif d'avoir une unique installation assurant les fonctions Power-to-SNG et Gas-to-Power alternativement, nous allons évaluer économiquement l'addition de la fonction Gas-to-Power à l'installation précédente. On note ici que les procédés Power-to-SNG et Gas-to-Power simulés dans les chapitres 3 et 4 ont des conditions de périmètre cohérentes, permettant d'utiliser les productions ( $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  notamment) d'un procédé dans le second sans ajouter de composants de conditionnement intermédiaires. Le point commun de dimensionnement entre les deux modes de fonctionnement est la surface électrochimiquement active.

L'étude des composants mutualisables considérés pour l'analyse économique montre que les éléments pouvant être mis en commun sont les empilements électrochimiques par conception des procédés et le groupe frigorifique. De même, la ligne de production de la vapeur alimentant l'électrolyseur dans le procédé Power-to-SNG pourra être commune à la ligne de production de vapeur pour le vaporeformage du procédé Gas-to-Power.

Concernant les productions et consommations des procédés, on relève pour l'oxygène, le dioxyde de carbone, le substitut de gaz naturel et la puissance électrique les valeurs du tableau 5.11. L'intensité  $I_{ref}$  traitée dans l'électrolyseur ou dans la pile à combustible par les deux procédés est également indiquée comme référence pour la suite des dimensionnements.

|               |                        | Power-to-SNG | Gas-to-Power |
|---------------|------------------------|--------------|--------------|
| $I_{ref}$     | A                      | 62750        | -420000      |
| $P_{el}$      | $\text{kW}_{AC}$       | 957          | -674         |
| SNG           | $\text{MW}_{PCS}$      | -0,725       | 1,80         |
| $\text{O}_2$  | $\text{Nm}^3/\text{h}$ | -131         | 241,3        |
| $\text{CO}_2$ | $\text{Nm}^3/\text{h}$ | 66,5         | -162,7       |

TABLEAU 5.11 – Productions et consommations de matière et puissance des procédés Power-to-SNG et Gas-to-Power pour une intensité donnée dans les empilements, notations en convention thermodynamique.

Comme dans le cas Power-to-SNG, le coût de la production d'une installation pouvant fonctionner en mode Power-to-SNG et en mode Gas-to-Power est évalué. Là aussi, trois scénarios pour la performance des empilements et sa dégradation sont retenus. La vitesse de dégradation considérée ici est issue des observations expérimentales du chapitre 2 et intègre l'effet de l'alternance de fonctionnement. La production en mode Power-to-SNG est toujours maintenue à  $725 \text{ kW}_{\text{PCS}}$  pour être comparable aux chiffres indiqués précédemment. Pour le premier scénario, dit risqué, la performance en mode électrolyse des empilements est prise égale à la performance initiale issue de la modélisation, et la dégradation associée est celle observée initialement sur les courbes expérimentales du chapitre 2 obtenues pour un fonctionnement alternant entre les modes électrolyses et pile à combustible. De ce fait, pour maintenir une production constante et en minimisant le coût de remplacement des empilements, 264 % de surface supplémentaire sont installés, et le roulement des empilements a lieu sur 3 ans. Pour le mode pile à combustible, la densité de courant et l'intensité  $I$  moyennées sur 3 ans sont calculées et le ratio entre  $I$  et  $I_{\text{ref}}$  est utilisé pour dimensionner les équipements de la ligne Gas-to-Power.

Dans le second scénario, actuel, la performance en mode électrolyse est calculée à partir de l'allure obtenue dans le chapitre 2 au début du régime établi, pour le fonctionnement alternant entre les deux modes à 1073 K. Pour avoir initialement la même production de SNG avec la densité de courant alors obtenue,  $55,3 \text{ m}^2$  de surface sont nécessaires. Le calcul d'optimisation de coût pour la gestion des empilements indique que l'optimal économique correspond à une durée d'utilisation des empilements de 5 ans et du fait de la dégradation du courant, la surface supplémentaire associée requise est de 135 %. Comme dans le scénario précédent, la densité de courant moyenne sur 5 ans est alors calculée, ainsi que l'intensité  $I$ . Le ratio entre  $I$  et  $I_{\text{ref}}$  est utilisé pour dimensionner les équipements de la ligne Gas-to-Power.

Dans le dernier scénario étudié, scénario prospectif idéal, les performances en mode électrolyse démontrées dans le scénario actuel sont conservées pendant toute la durée de vie de l'installation. Il n'y a donc pas de surface supplémentaire installée. La performance du mode pile à combustible est identique à celle du scénario précédent, elle est appliquée sur la surface considérée dans ce scénario et est conservée tout au long de la durée de vie de l'installation. Les différentes valeurs sont rassemblées dans le tableau 5.12.

Pour les trois scénarios, l'installation travaille en mode Power-to-SNG pendant 4500 heures, comme pour l'étude précédente, et le temps de fonctionnement en mode Gas-to-Power est calculé de telle sorte que l'oxygène produit et stocké lors de la phase de fonctionnement Power-to-SNG soit uniquement et intégralement réutilisé en mode Gas-to-Power. Ainsi, le bilan annuel sur l'oxygène de l'installation réversible est équilibré.

| Scénario          |                    | Risqué          | Actuel  | Prospectif idéal |
|-------------------|--------------------|-----------------|---------|------------------|
| S                 | $\text{m}^2$       | 25              | 55,3    | 55,3             |
| $j_{\text{EV}}$   | $\text{A cm}^{-2}$ | -2,51           | -1,13   | -1,13            |
| $j_{\text{PC}}$   | $\text{A cm}^{-2}$ | 1,68            | 0,539   | 0,539            |
| Dégradation       |                    | initiale, forte | établie | $\emptyset$      |
| $S_{\text{supp}}$ | %                  | 264             | 135     | 0                |
| Âge max. emp      | an                 | 3               | 5       | 30               |

TABLEAU 5.12 – Conditions de fonctionnement pour maintenir le débit de SNG en fonctionnement Power-to-SNG et conséquences sur le fonctionnement Gas-to-Power. La densité de courant indiquée est la valeur considérée en début de scénario.

### 5.3.1 Coût d'investissement de l'installation réversible

Dans le cas de l'installation réversible, les lois pour calculer les coûts des équipements déterminées précédemment sont complétées par celles relatives aux composants requis dans le procédé Gas-to-Power. L'ensemble de ces coûts d'investissement est détaillé dans la section suivante.

#### 5.3.1.1 Coûts des composants additionnels pour la partie Gas-to-Power

**Coût du réacteur de vaporeformage** Le réacteur de vaporeformage permet, dans le procédé Gas-to-Power, de convertir le méthane en un mélange gazeux contenant  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ . Dans leurs travaux, Myers *et al.* (2002) évaluent le coût d'un vaporeformeur fonctionnant à 10 bar avec un catalyseur commercial à base de nickel, designé pour être contenu dans un four fournissant la chaleur requise pour la réaction de vaporeformage à 34 k€-2012. Ce réacteur produit 1500 kg $H_2$ /j. La loi d'adaptation de capacité est utilisée avec  $n$  valant 0,65.

**Coût des réacteurs de WGS** Les réacteurs de WGS permettent d'augmenter la teneur en  $H_2$  et  $CO_2$  du gaz sortant du vaporeformeur. Dans notre application deux réacteurs à des températures opératoires différentes sont utilisés. Becker *et al.* (2012) utilisent dans leurs travaux un réacteur de WGS produisant 1500 kg $H_2$ /j dont le coût est évalué à 145 k€-2012. Le coefficient  $n$  pour l'adaptation en capacité est également pris égal à 0,65.

**Coût de l'unité PSA** L'unité de PSA permet, dans le procédé Gas-to-Power, d'isoler l'hydrogène contenu dans le gaz sortant du dernier réacteur de WGS. Parmi les différentes corrélations disponibles dans la littérature pour chiffrer une unité de production de  $H_2$  par PSA (Myers *et al.* (2002); Hallale et Liu (2001); Towler *et al.* (1996)), nous retenons les éléments proposés par Myers *et al.* (2002) indiquant que pour une production de 113 kg $H_2$ /j, l'investissement d'une unité PSA atteint 20,7 k€-2012. Le coefficient  $n$  pour l'adaptation en capacité est pris égal à 0,65.

**Coût des brûleurs** Puisque le gaz sortant du PSA à basse pression et le gaz issu de la pile à combustible contiennent encore des espèces combustibles, ces gaz sont utilisés dans un premier brûleur, thermiquement couplé au vaporeformeur. Un second brûleur est requis pour surchauffer l'air sortant de la pile à combustible et alimentant la turbine à air du procédé Gas-to-Power. Le coût installé pour les brûleurs est évalué avec les données proposées par Becker *et al.* (2012), à savoir, un coût installé de 212 k€-2012 pour une capacité de 1784 kW $_{th}$ . L'adaptation en capacité est effectuée avec une valeur de  $n$  de 0,6. Ces chiffres sont semblables à ceux obtenus avec les corrélations proposées par Trendewicz et Braun (2013).

**Coût des turbines et générateurs** Les brûleurs ayant permis la surchauffe des deux flux gazeux considérés, ces derniers sont ensuite détendus dans des turbines. Les chiffres suivant relatifs aux turbines et au générateur électrique associé concernent l'investissement total pour ces deux éléments, ils seront donc traités de la même façon que les machines frigorifiques dans le cas de l'installation Power-to-SNG. En 2014, Najafi *et al.* évaluent l'investissement  $C_{inv}$  en €-2012 pour une turbine avec l'expression 5.4, où  $P$  est la puissance mécanique en kW.

$$C_{inv} = 0,73 P (1318,5 - 98,328 \ln(P)) \quad (5.4)$$

Les valeurs obtenues sont comparables avec celles obtenues par d'autres lois disponibles dans la littérature (Hosseini *et al.*, 2005; Rath, 2011; Li *et al.*, 2014).

Pour le générateur, l'investissement est évalué en €-2012 par l'expression 5.5 avec  $P$  la puissance mécanique récupérée sur l'arbre.

$$C_{inv} = 19,11 P^{0,95} \quad (5.5)$$

**Coût de l'unité TEG** Le captage de CO<sub>2</sub> requiert une unité de TEG pour la déshydratation du gaz. Le coût de l'unité TEG est évalué à partir des valeurs proposées par Romeo *et al.* (2009). Pour retirer 39 t<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/h, le coût de l'unité est de 1932 k€-2012. Le coefficient  $n$  pour l'adaptation en capacité est pris égal à 0,6.

**Coût de l'onduleur électrique** Pour le convertisseur DC/AC nécessaire au fonctionnement en mode pile à combustible des empilements, Park *et al.* (2013) évaluent le coût installé à 148 k€-2012 pour une puissance de 500 kW<sub>DC</sub> et une adaptation en capacité avec  $n$  valant 0,7. Ces données ont également été reprises par Najafi *et al.* (2014).

### 5.3.1.2 Investissement total de l'installation réversible

Pour prendre en compte les échangeurs thermiques supplémentaires nécessaires au fonctionnement Gas-to-Power, 50 % du coût installé des échangeurs déterminé pour l'installation Power-to-SNG sont ajoutés pour l'installation réversible. En cumulant les coûts des équipements requis pour le fonctionnement Power-to-SNG et le fonctionnement Gas-to-Power et en appliquant la méthode décrite en début de chapitre pour déterminer l'investissement total, l'investissement pour l'installation réversible atteint 8,7 M€ pour les scénarios risqué et actuel et 6,4 M€ pour le scénario prospectif idéal. La répartition des différents composants dans l'investissement pour les trois scénarios est indiquée en figure 5.8.

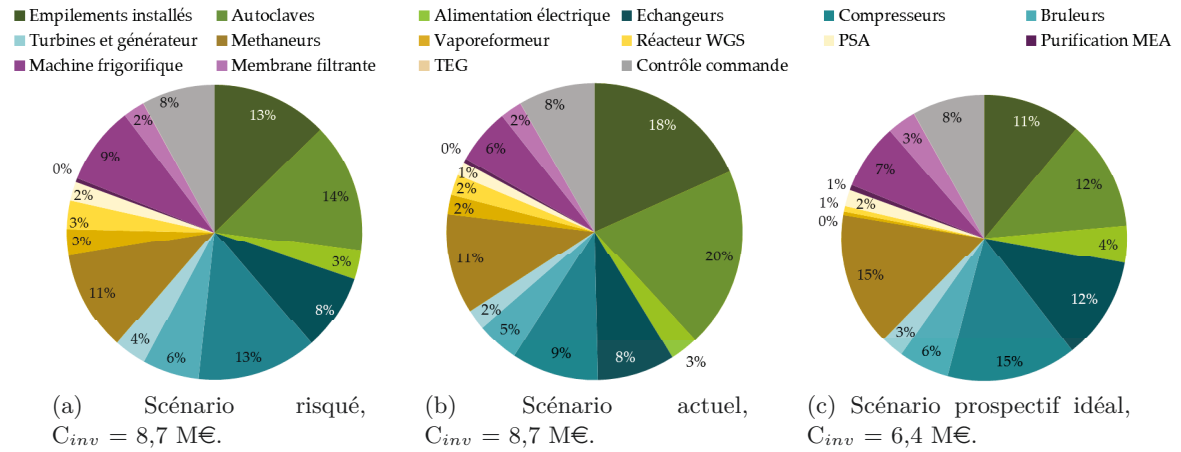


FIGURE 5.8 – Répartition en % de l'investissement de l'installation réversible selon les différents scénarios, pour une capacité installée de 725 kW<sub>P<sub>CS</sub></sub>.

En rapportant ce coût à la production en SNG de l'installation, les chiffres suivants sont respectivement obtenus : 12,1 €/W<sub>P<sub>CS</sub></sub> pour les deux premiers cas et 8,77 €/W<sub>P<sub>CS</sub></sub>. L'augmentation de l'investissement dû à l'installation des équipements permettant le fonctionnement en mode Gas-to-Power de l'installation Power-to-SNG est donc de 26 % pour le scénario risqué, 43 % pour le scénario actuel et 25 % pour le scénario prospectif idéal, ce qui est relativement important. Dans les trois scénarios considérés, la part de l'investissement

pour la consommation / production d'électricité, comprenant les empilements, les autoclaves, les convertisseurs AC/DC et DC/AC, les échangeurs, les compresseurs, les brûleurs et les turbines, est évaluée respectivement à 61,4 %, 65,9 % et à 62,5 %. La part de l'investissement pour la production / conversion du gaz naturel, comprenant les réacteurs de méthanation, de vaporeformage, de WGS et le PSA, vaut respectivement 19,1 %, 16,9 % et 18,0 %. Enfin, la part relative à la purification incluant le lavage MEA, la machine frigorifique, la membrane et l'unité de TEG est respectivement estimée pour chacun des trois scénarios à 11,4 %, 8,9 % et 11,3 % de l'investissement.

### 5.3.2 Coût d'exploitation de l'installation réversible

En plus des considérations retenues pour l'installation Power-to-SNG (voir tableau 5.9), il faut ajouter pour le fonctionnement en mode Gas-to-Power de l'installation réversible le coût de l'eau de refroidissement, le coût du remplacement des catalyseurs pour les réacteurs WGS et de vaporeformage, le coût de l'appoint du TEG et, pour l'énergie consommée en fonctionnement Gas-to-Power, le prix du gaz naturel. La méthode pour calculer les frais opératoires est identique.

La source d'eau de refroidissement est prise avec un prix de 0,1 €/m<sup>3</sup>. Le prix du gaz naturel est fixé à 27 €/MWh<sub>PCS</sub>. Concernant les volumes de catalyseurs requis et la fréquence de renouvellement, les données proposées par Myers *et al.* (2002) pour le réacteur de vaporeformage sont utilisées. Dans ces travaux, il est supposé que le volume de réacteur requis est obtenu en considérant une VVH de 1000 /h, ce qui semble cohérent avec une forte conversion du CH<sub>4</sub> dans ce réacteur. On considère que le coût du catalyseur de vaporeformage est identique à celui du catalyseur de méthanation, du fait de matériaux utilisés similaires. Le catalyseur est intégralement renouvelé tous les 2 ans. Concernant le catalyseur pour la réaction de WGS, Becker *et al.* (2012) utilisent une VVH de 10000 /h et un coût de catalyseur de 15 €/kg. Avec une densité de 750 kg/m<sup>3</sup>, le coût du catalyseur pour la réaction de WGS est estimé à 11250 €/m<sup>3</sup>. Le catalyseur est également renouvelé en totalité tous les 2 ans. L'appoint en TEG requis est évalué (projet ReCO<sub>2</sub>) à 4 kg/t<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, avec un coût de 3 €/kg<sub>TEG</sub>.

Finalement, le coût d'exploitation est déterminé pour chacun des trois scénarios et sa répartition est indiquée en figure 5.9.

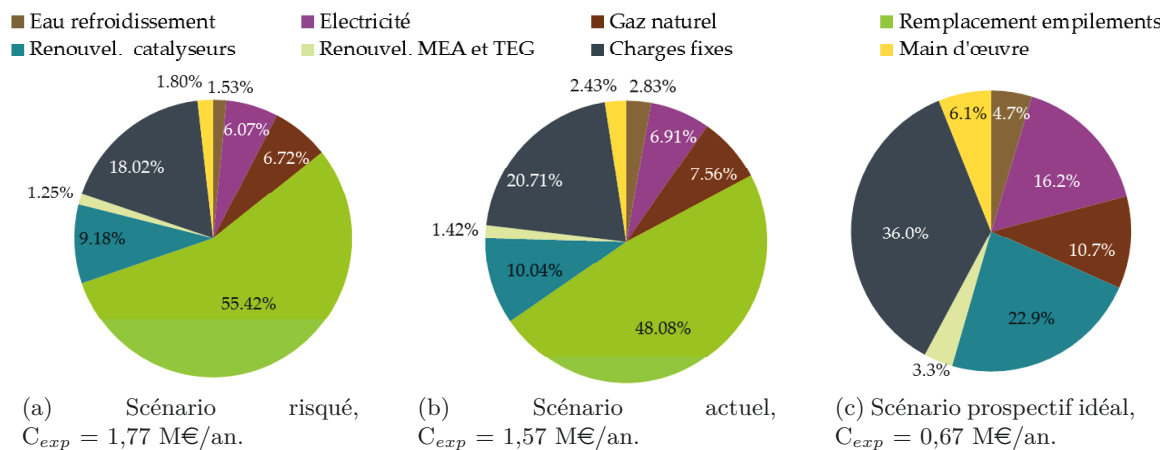


FIGURE 5.9 – Répartition en % du coût d'exploitation de l'installation réversible selon les différents scénarios.

Le coût d'exploitation atteint 1,77 M€/an pour le scénario risqué, soit 20 % de l'investissement. Ce coût devient 1,57 M€/an pour le scénario actuel, cela correspondant à 18 % de l'investissement et enfin, ce coût est évalué à 0,67 M€/an dans le scénario prospectif idéal, soit 10 % de l'investissement pour ce cas.

Outre la forte part dédiée au remplacement des empilements, on remarque que la part des charges fixes, liées au fort investissement, est relativement importante dans le coût d'exploitation. La part de l'énergie consommée vaut entre 13 et 26 % du coût d'exploitation. L'eau de refroidissement est un des composants les moins significatif avec le renouvellement de la MEA et du TEG.

### 5.3.3 Coût actualisé de la production de l'installation réversible

Comme dans l'étude économique de l'installation Power-to-SNG, le coût de la production est évalué dans cette section. L'installation réversible produisant du SNG ou de l'électricité, le deux coûts relatifs à ces productions sont calculés, les valeurs obtenues, notées  $CA_{SNG}$  pour le coût actualisé du SNG et  $CA_{el}$  pour le coût actualisé de l'électricité pendant le fonctionnement Gas-to-Power, sont rassemblées dans le tableau 5.13. On rappelle que sur un an de fonctionnement la phase de fonctionnement Power-to-SNG consomme 4306 MWh<sub>AC</sub>. La production électrique annuelle obtenue lors du fonctionnement en mode Gas-to-Power est indiquée sur la dernière ligne.

|                  |                      | Risqué | Actuel | Prospectif idéal |
|------------------|----------------------|--------|--------|------------------|
| $CA_{SNG}$       | €/MWh <sub>PCS</sub> | 541    | 537    | 396              |
| $CA_{el}$        | €/MWh <sub>AC</sub>  | 1079   | 1085   | 800              |
| Production Elec. | MWh <sub>AC</sub>    | 1652   | 1645   | 1646             |

TABLEAU 5.13 – Coût actualisé CA de la production de l'installation réversible.

On observe que l'écart entre les deux premiers scénarios n'est pas très marqué devant l'écart observé pour le scénario prospectif idéal. Le coût actualisé du SNG produit est plus important que pour l'installation Power-to-SNG pour les scénarios actuel (494 €/MWh<sub>PCS</sub>) et prospectif idéal (304 €/MWh<sub>PCS</sub>), à cause notamment d'un investissement plus conséquent dans le cas de l'installation réversible. La diminution du coût d'exploitation du fait de la plus longue durée de vie des empilements ne parvient pas à compenser l'augmentation des coûts engendrée par la fonction Gas-to-Power. On remarque également que le coût actualisé de l'électricité produite est deux fois plus élevé que celui du SNG. Avec les hypothèses de fonctionnement choisies, l'installation permet de générer pendant le fonctionnement Gas-to-Power 38,3 % de l'électricité consommée pendant le fonctionnement Power-to-SNG.

La répartition des différents postes dans le coût actualisé est représentée en figure 5.10. Globalement, les scénarios risqué et actuel ont la même répartition, où l'investissement compte pour 50 %, puis de la part Opération & Maintenance, hors énergie et remplacement, est évaluée à 32 %, la consommation d'énergie à 13 % et enfin le remplacement des empilements vaut 5 %.

## 5. Analyse économique

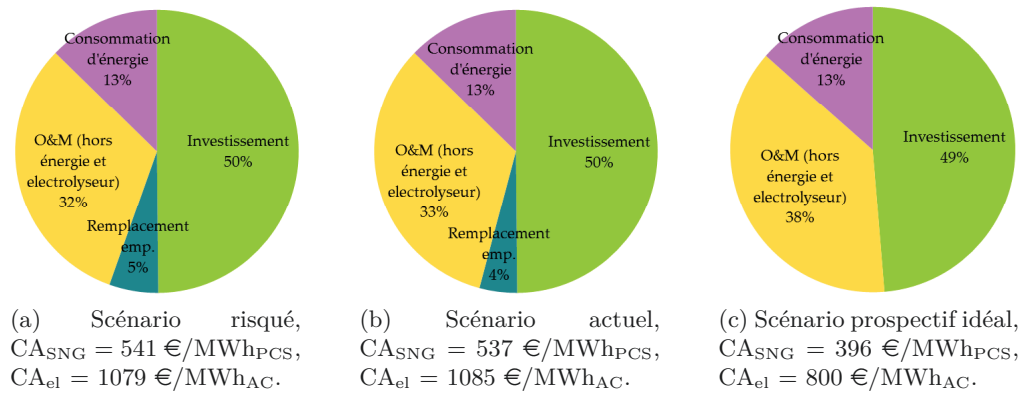


FIGURE 5.10 – Répartition en % du coût actualisé du SNG et de l'électricité de l'installation réversible selon les différents scénarios.

### 5.3.4 Analyse de sensibilité sur le coût actualisé pour le scénario actuel

L'analyse de sensibilité des coûts actualisés du SNG et de l'électricité produits par l'installation réversible porte sur l'influence des différents paramètres économiques et techniques choisis pour l'évaluation du coût actualisé. Les paramètres et valeurs étudiées sont reportés dans le tableau 5.14. Cette étude concerne uniquement le scénario actuel pour une capacité de  $725 \text{ kW}_{PCS}$ .

| Paramètre                                 |                      | Pessimiste | Référence | Optimiste |
|---|----------------------|------------|-----------|-----------|
| Capacité                                  | $\text{MW}_{PCS}$    | -          | 0,725     | 1 - 5     |
| Taux d'actualisation                      | %                    | 15         | 10        | 5         |
| Durée de construction                     | an                   | 3          | 2         | 1         |
| Durée d'exploitation                      | an                   | 20         | 30        | 40        |
| Age max. empilements                      | an                   | 4 - 6      | 5         | -         |
| Purification SNG et captage $\text{CO}_2$ | -                    | -          | avec      | sans      |
| Prix de vente empilements                 | $\text{€/m}^2$       | 2750       | 2079      | 1100      |
| Coût catalyseur                           | $\text{k€/m}^3$      | 250        | 187,5     | 150       |
| Coût électricité                          | $\text{€/MWh}$       | 50         | 25        | 0         |
| Coût GN                                   | $\text{€/MWh}_{PCS}$ | 50         | 27        | 0         |

TABLEAU 5.14 – Paramètres et conditions étudiés dans l'analyse de sensibilité du coût actualisé du SNG et de l'électricité pour le scénario actuel.

Dans le cas de l'installation réversible, on remarque que, outre l'augmentation de la capacité de l'installation, le taux d'actualisation, puis la purification du SNG et le captage  $\text{CO}_2$ , le prix de vente des empilements et enfin le coût de l'électricité et du gaz naturel consommés sont les paramètres influençant fortement le coût actualisé de la production. Le taux d'actualisation  $\tau$  peut faire varier le coût actualisé de -19 à +23 % dans la gamme observée. La purification du SNG et le captage  $\text{CO}_2$  coûtent 7,4 % du coût actualisé. Comme pour l'installation Power-to-SNG, le prix des empilements influence le coût actualisé mais dans une mesure moindre ici : la variation observée est comprise entre -7,6 et +5,2 %, alors qu'elle était entre -20 % et +13 % pour l'installation Power-to-SNG. Le prix de l'énergie consommée modifie le coût actualisé dans une proportion de -6,7% à +6,0 % que ce soit pour le prix de l'électricité ou du gaz naturel. Le coût du catalyseur de méthanation et



### 5.3. Analyse économique de l'installation réversible

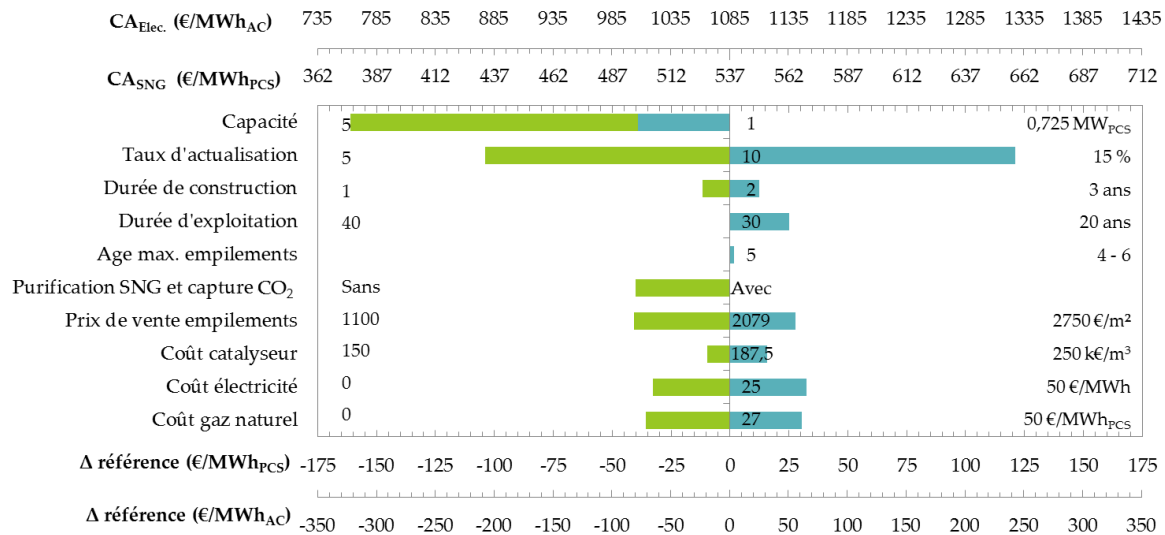


FIGURE 5.11 – Sensibilité du coût actualisé du SNG et de l'électricité selon différents paramètres économiques et techniques pour le scénario actuel.

vaporeformage n'influence que très peu le coût actualisé de la production (-1,8 % et +2,9 %). Enfin, il est notable que l'âge maximal des empilements choisi est bien celui qui minimise le coût actualisé, puisque pour un âge immédiatement supérieur, respectivement inférieur, le coût actualisé augmente, certes dans une proportion très faible, de 0,25 et 0,34 %.

Le second point de l'étude concerne la disponibilité annuelle de l'installation. Dans le cas de référence, la durée de fonctionnement en Power-to-SNG est fixée à 4500 h/an. Le temps de fonctionnement en mode Gas-to-Power est obtenu par calcul sur le stock de O<sub>2</sub> qui doit être équilibré sur 1 an. Il est de 2930 h/an. Ainsi, la disponibilité de l'installation, tous modes de fonctionnement confondus, atteint dans le cas de référence 7430 h/an, soit 84,7 %. Si cette disponibilité varie, la proportion entre les deux types de fonctionnement étant conservée, l'évolution du coût actualisé présentée en figure 5.12 est obtenue. L'installation a une capacité de 725 kW<sub>PCS</sub> et le scénario actuel est considéré. Comme dans le cas de l'installation

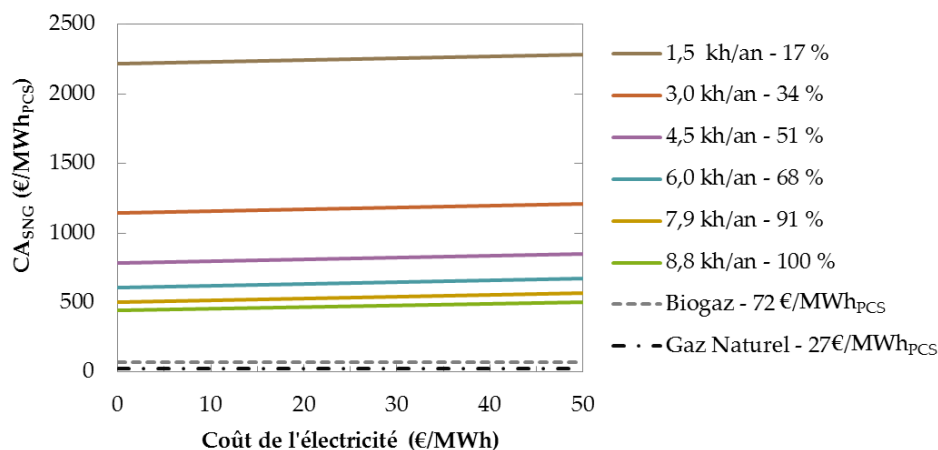


FIGURE 5.12 – Sensibilité du coût actualisé du SNG selon le coût de l'électricité pour différentes disponibilités annuelles de l'installation dans le scénario actuel.

Power-to-SNG, la disponibilité de l'installation influence fortement le coût actualisé de la production. Cependant, la disponibilité de l'installation réversible, valant 84,7 %, est déjà



accrue par rapport au cas Power-to-SNG seul du fait du fonctionnement en mode Gas-to-Power. L'augmentation de la disponibilité de l'installation réversible de 84,7 % à 100 %, tous modes confondus, n'a pas un effet aussi important que dans le cas de l'installation Power-to-SNG où la disponibilité de l'installation évolue entre 51,3 % et 100 %.

Enfin, l'influence de la taille de l'installation est étudiée, avec pour résultats la courbe présentée en figure 5.13. L'augmentation de la capacité à 150 MW<sub>PCS</sub> engendre un gain de 47 % sur le coût actualisé dans le cas du scénario actuel. Ce gain est lié à la loi d'adaptation en capacité de l'installation, utilisée pour calculer l'investissement relatif à l'installation.

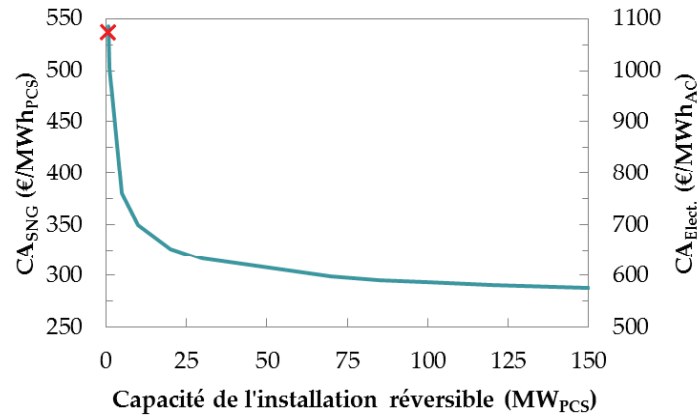


FIGURE 5.13 – Évolution du coût actualisé du SNG et de l'électricité selon la taille de l'installation réversible pour le scénario actuel.

### 5.3.5 Conclusion de l'analyse économique de l'installation réversible

Pour conclure sur l'influence de la réversibilité de l'installation Power-to-SNG, différents éléments sont à rappeler. Globalement, l'investissement de l'installation réversible augmente par rapport à l'investissement de l'installation Power-to-SNG de 25 à 43 % selon le scénario retenu, du fait des composants supplémentaires requis pour assurer la génération d'électricité. Il est important de souligner ici que le procédé Gas-to-Power économiquement évalué dans ce chapitre produit de l'électricité par deux moyens : par turbinage et par la pile à combustible. Nous avons vu que la pile à combustible assure 45 % de la production électrique, le reste étant assuré par les turbines, alors que dans les procédés de la littérature, la part assurée par la pile à combustible avoisine 80 %. De ce fait, il est possible que les composants relatifs à la production d'électricité par turbinage soient coûteux de part la puissance qu'ils traitent, expliquant la forte valeur du coût actualisé de l'électricité produite par le procédé réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power. Il est évalué entre 1085 €/MWh<sub>AC</sub> pour le scénario actuel et 800 €/MWh<sub>AC</sub> pour le scénario prospectif idéal, et 50 % de ce coût sont à relier à l'investissement. Cependant, l'installation réversible voit son ratio  $C_{exp} / C_{inv}$  s'approcher des valeurs communément rencontrées. En effet, ce ratio est de 20 % pour le scénario risqué, 18 % pour le scénario actuel et 10,5 % pour le scénario prospectif idéal alors que la proportion dans le cas de l'installation Power-to-SNG peut atteindre jusqu'à 95 % dans le cas risqué. L'installation réversible permet, dans les hypothèses de fonctionnement retenues de restituer 38 % de l'énergie électrique consommée, la consommation de gaz associée rapportée à la production de SNG étant de 134 %.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué le coût actualisé du SNG produit par le procédé Power-to-SNG défini et simulé dans le chapitre 3. Pour évaluer au mieux ce coût et avec des hypothèses et des conditions actuels de performances et de durée de vie, notamment pour ce qui est de l'électrolyseur, ce coût a été évalué à la lumière de données expérimentales liant performances et dégradation expérimentalement observées. La méthodologie employée pour chiffrer le coût actualisé a permis de mettre en évidence que l'investissement pour l'installation Power-to-SNG est cohérent avec les valeurs proposées par ailleurs dans la littérature. Par contre, le coût d'exploitation est très élevé, du fait de la dégradation des empilements. De ce fait, pour une installation de capacité de 725 kW<sub>PCS</sub>, le coût actualisé obtenu dans cette étude, valant 494 €/MWh<sub>PCS</sub> pour le scénario actuel et 304 €/MWh<sub>PCS</sub> pour le scénario prospectif idéal, est supérieur au coût proposé dans la littérature avoisinant 118 €/MWh<sub>PCS</sub> pour une installation de 3,3 MW<sub>PCS</sub> (Benjaminsson *et al.*, 2013). Cela suggère que, dans la littérature, les hypothèses relatives au coût d'exploitation, notamment à la dégradation des empilements sont plus optimistes, cela étant une conséquence du choix technologique. Nous avons également montré que la capacité de l'installation avait une forte influence sur le coût actualisé, le gain étant évalué dans le cas présent à 26 % pour une capacité de l'installation de 150 MW<sub>PCS</sub> au lieu de 725 kW<sub>PCS</sub>.

Concernant l'installation réversible fonctionnant en mode Power-to-SNG et Gas-to-Power, le seul grand composant commun identifié est l'électrolyseur / pile à combustible. Les coûts relatifs à cette installation incluent l'effet de l'alternance de fonctionnement des empilements entre les modes électrolyseur et pile à combustible sur leur performance et sa dégradation. L'investissement pour une installation réversible incluant les composants relatifs deux procédés, est, par conséquent, augmenté de 25 % à 45 % selon le scénario retenu. Cependant, le coût d'exploitation est plus faible dans le cas de l'installation réversible à cause de la différence entre les expressions mathématiques retenues pour l'évolution de la performance en fonction du temps dans le cas où le fonctionnement des empilements alterne entre électrolyse et pile à combustible. Avec les hypothèses retenues, le coût du SNG produit dans le cas du scénario actuel vaut 537 €/MWh<sub>PCS</sub>, soit 9 % de plus que pour l'installation Power-to-SNG seule. Le coût actualisé de l'électricité est deux fois supérieur à celui du SNG et atteint 1085 €/MWh<sub>AC</sub> pour le scénario actuel et 800 €/MWh<sub>AC</sub> pour le scénario prospectif idéal. Sur une année de fonctionnement, pour les hypothèses retenues, l'installation réversible restitue, en fonctionnement Gas-to-Power, 38 % de l'énergie électrique consommée en fonctionnement Power-to-SNG. Pour l'installation réversible, augmenter la capacité de l'installation permet également un gain sur le coût actualisé atteignant jusqu'à 47 % du coût observé pour la capacité de référence.

Finalement, si avoir une installation réversible est avantageux en termes de durée de vie pour les empilements, l'avantage économique n'est pas clairement mis en évidence, du fait d'un investissement supplémentaire conséquent. Si le système Gas-to-Power présentait davantage d'éléments communs avec le procédé Power-to-SNG, ou du moins moins d'éléments supplémentaires, au détriment éventuel de son efficacité énergétique, le coût actualisé serait peut être réduit. Pour aller plus loin, il est même légitime de se questionner quant à la pertinence de vouloir mettre en place une installation réversible. L'alternance de fonctionnement des empilements n'ayant pas permis d'établir un gain significatif sur leur durée de vie, l'intérêt de la réversibilité de l'installation n'est pas démontré dans les conditions de notre étude.



# Conclusion générale

L'objectif principal de ces travaux était d'évaluer la faisabilité technique, le coût énergétique et le coût économique d'une solution de stockage de l'énergie électrique excédentaire disponible sur le réseau électrique et provenant des ressources renouvelables par production de substitut de gaz naturel et injection de ce dernier sur le réseau de gaz naturel. Le procédé Power-to-SNG envisagé pour réaliser cette conversion devait également permettre un retour vers l'énergie électrique en intégrant un mode de fonctionnement Gas-to-Power. Une des principales contraintes sur le substitut de gaz naturel produit en fonctionnement Power-to-SNG concerne sa composition et sa valeur de PCS qui doivent être dans des plages compatibles avec celles du réseau de gaz naturel. La particularité de la solution proposée était de faire appel, pour la partie dédiée à la production d'hydrogène, à un électrolyseur de vapeur d'eau à haute température, qui présente l'avantage de pouvoir également travailler comme pile à combustible sans que cela s'accompagne d'une diminution de performances. Cette réversibilité permet un retour à l'énergie et au réseau électriques en consommant du gaz naturel provenant du réseau associé. Cette particularité impliquant un retour sur le réseau électrique de l'énergie initialement prélevée posait la question de sa faisabilité au sens du procédé, de l'impact d'un fonctionnement alternant entre les deux modes et du gain économique envisageable.

L'état de l'art du concept Power-to-SNG a permis d'identifier les grandes fonctions indispensables à la mise en place d'un procédé Power-to-SNG qui sont l'électrolyse de l'eau, ici sous forme vapeur, l'hydrogénation du dioxyde de carbone pour la production de méthane et l'épuration pour la mise aux spécifications du gaz obtenu afin de satisfaire aux contraintes d'injection sur le réseau. Les procédés Power-to-SNG intégrant la technologie de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température ne sont que très partiellement décrits dans la littérature. La plupart des études actuelles portent sur des procédés faisant appel à l'électrolyse de l'eau liquide à basse température réalisée par les électrolyses PEM ou alcaline, celles-ci étant au stade respectif du déploiement industriel ou de la démonstration.

En ce qui concerne l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, cette technologie fait appel à des cellules à oxydes solides et est encore au stade de la recherche. Les données de performances et de dégradation sont peu nombreuses dans la littérature et sont souvent établies dans des conditions peu représentatives d'une utilisation dans un procédé industriel. De plus, le couplage thermique entre la méthanation et la génération de vapeur pour l'électrolyse, qui représente un des intérêts majeurs de l'utilisation de cette technologie de cellules électrochimiques dans un procédé Power-to-SNG, est rarement illustré. Il est donc apparu que, dans l'objectif de proposer des performances électrochimiques cohérentes avec une conduite industrielle et une vitesse de dégradation résultant du point de fonctionnement choisi, des données issues de l'expérience étaient requises. De plus, la réversibilité d'une installation Power-to-SNG en Gas-to-Power, si elle avait été certes envisagée, n'avait pas donné lieu à une évaluation technique ou économique d'envergure et disponible dans la littérature.

À partir des constats dressés dans l'état de l'art, les travaux développés dans cette thèse se sont articulés en quatre grandes parties. La première a concerné l'étude expérimentale des performances de cellules électrochimiques commerciales soumises à des points de fonctionnement peu renseignés dans la littérature, en l'occurrence en fonctionnement potentiostatique à la tension thermoneutre. Dans cette étude, la performance, sa vitesse de dégradation et l'effet de l'alternance du mode de fonctionnement sur ces deux paramètres ont été étudiés pour différentes conditions de température et de taux de conversion des réactifs lors d'essais sur monocellules. Ces essais ont été pilotés de façon originale garantissant une tension et un taux de conversion des réactifs constants. Les résultats expérimentaux montrent, qu'une fois passée une période initiale de quelques centaines d'heures qualifiée de période d'établissement pendant laquelle la performance est très importante mais est couplée à une forte vitesse de dégradation, le fonctionnement atteint un régime établi où la vitesse de dégradation est plus faible et semble peu dépendante du taux de conversion de la vapeur. Il a été expérimentalement observé que la vitesse de dégradation évolue dans le temps, très rapidement dans le régime d'établissement où la performance associée est importante, puis plus lentement dans le régime établi. Dans le régime d'établissement, l'effet du taux de conversion de la vapeur et de la température est visible sur la performance. Une fois le régime établi atteint, la performance est moins importante que précédemment, et sa vitesse de dégradation également. L'effet du taux de conversion de la vapeur et de la température est moins visible dans ce régime. L'influence de l'alternance de fonctionnement entre les modes électrolyse et pile à combustible n'est pas sensiblement observée, même si cette dernière semble modifier le début d'allure de courbe d'évolution des performances en allant plus vite vers le régime établi. Une fois dans ce régime, la performance semble davantage se conserver dans le cas où il y a alternance, la vitesse de dégradation étant moins importante que dans les cas où il n'y a pas d'alternance. Finalement, dans les conditions opératoires choisies, il ressort qu'après un temps de fonctionnement de quelques centaines d'heures, la vitesse de dégradation n'est plus aussi sensible à l'alternance de fonctionnement et à la valeur de taux de conversion qu'initialement. Dans tous les cas, il est important de souligner que le choix d'une performance initiale ne peut pas être fait indépendamment de sa vitesse de dégradation.

La définition et l'étude stationnaire d'un procédé Power-to-SNG consommant de l'électricité, de l'eau et du  $\text{CO}_2$  pour produire du SNG et de l'oxygène ont été menées dans le troisième chapitre. Le SNG produit a une qualité adéquate pour l'injection sur le réseau. Ainsi, le procédé Power-to-SNG répond aux objectifs premiers de ces travaux. Cette étude a permis de montrer que ce procédé est autonome en énergie thermique, du fait de l'exothermicité de la méthanation fournissant la chaleur requise par le procédé. De ce fait, le couplage thermique entre méthanation et génération de la vapeur pour l'alimentation de l'électrolyseur paraît pertinent et énergétiquement avantageux. Le procédé Power-to-SNG démontre une efficacité énergétique atteignant 75,8 % exprimée par rapport au PCS du SNG produit dans le cas du procédé de référence. Une analyse de sensibilité portant sur les points de fonctionnement et les paramètres externes vient compléter cette étude. Elle a permis de montrer que réduire le taux de conversion de la vapeur dans l'électrolyseur engendrait une perte sur l'efficacité du procédé, du fait de la génération de vapeur non utilisée. Du point de vue énergétique, il est donc souhaitable de conserver une forte valeur de la conversion de la vapeur au sein du procédé. Il a également été mis en évidence que fonctionner avec un ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  valant 4,2 en entrée de l'unité de méthanation permet de diminuer la teneur résiduelle en  $\text{CO}_2$  du SNG, cela évitant le recours au lavage aux amines, situé dans l'unité de mise aux spécifications, pour capter cet excès de  $\text{CO}_2$ . Enfin, le procédé Power-to-SNG est capable de produire du gaz de type B sans perte notable. La part de la consommation

électrique du procédé réservée à l'électrolyse valant 92 %, il est peu coûteux de rajouter une étape de compression du SNG obtenu pour l'injecter sur le réseau de transport à plus haute pression que le réseau de distribution considéré dans le cas de référence. Cette analyse de sensibilité a également permis d'identifier une possible stratégie de suivi de charge par abaissement de la température de fonctionnement de l'électrolyseur, la diminution de cette température ayant pour effet de diminuer la production de SNG du procédé sans affecter son efficacité.

La revue bibliographique des procédés Gas-to-Power ayant indiqué que les procédés hybrides incluant pile à combustible et turbine ont une efficacité avoisinant 60 % pour la production d'électricité, cette solution a été investiguée dans le chapitre 4. Une étape de captage du  $\text{CO}_2$  est aussi incluse dans le procédé Gas-to-Power étudié ici, cela permettant d'alimenter en  $\text{CO}_2$  le procédé lors de la phase de fonctionnement Power-to-SNG. À la différence des procédés de la littérature, nous avons choisi d'opérer avec des atmosphères non carbonées dans la pile à combustible, dans le but de faciliter l'inversion entre les modes électrolyseur et pile à combustible du procédé réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power. Ce choix est lié à la volonté de ne pas accroître le risque de dégradation de la performance par l'introduction d'espèces carbonées dans les sites électrocatalytiques des cellules. Ce type de fonctionnement implique la gestion de la forte exothermie de la réaction électrochimique dans la pile à combustible, contrebalancée dans les procédés carbonés par un reformage interne partiel du méthane. En choisissant un fonctionnement sous hydrogène, des effets se compensant ont été découplés, conduisant à une limitation de l'efficacité du procédé Gas-to-Power, efficacité évaluée dans le cas de référence à 37,5 % exprimée par rapport au PCS du gaz naturel consommé. L'étude par analyse de sensibilité a montré que tous les cas permettant de réduire le balayage en air à la cathode assurant l'évacuation de la chaleur produite dans la pile à combustible montrent une augmentation de l'efficacité du procédé pouvant certes aller jusqu'à 7 points lorsque l'échauffement toléré au sein des cellules est de 200 K, cette valeur mettant en péril leur intégrité. Le gain sur l'efficacité est évalué à 5 points lorsque la pile à combustible est formée de deux modules, cela permettant de réduire de moitié le débit d'air cathodique. Il a également été observé que la proportion d'électricité produite par la pile à combustible s'élève à 47 % de l'énergie électrique produite dans le procédé, le reste étant produit par les turbines. Cette proportion atteint 80 % dans les procédés de la littérature. Cela illustre à nouveau le fait que l'utilisation de la pile à combustible dans le procédé Gas-to-Power n'est pas optimale. En compensation, le procédé Gas-to-Power, tel qu'il est défini dans cette étude, doit intégrer une solution de valorisation des espèces carbonées introduites dans le procédé et non utilisées dans la pile à combustible additionnée d'une solution de valorisation de la chaleur produite par la pile à combustible, ces solutions étant conséquentes tant pour l'efficacité énergétique que pour le calcul économique.

Enfin, l'analyse économique d'une installation basée sur le procédé Power-to-SNG puis d'une installation réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power a été proposée dans un dernier chapitre. Le coût actualisé du SNG produit par l'installation Power-to-SNG a été évalué en considérant pour l'électrolyseur un couple performance électrochimique - vitesse de dégradation basé sur les mesures expérimentales. Ces données permettent de fournir le couple coût d'investissement - coût d'exploitation relatif à l'électrolyseur, basé sur une technologie de cellule actuelle. Elles permettent aussi de mettre en place une stratégie de gestion de la dégradation pour prendre en compte précisément cet aspect de variation des performances dans l'évaluation économique. Compte tenu des observations réalisées sur l'évolution temporelle de ce couple et de la perspective d'amélioration des matériaux de cellules, plusieurs scénarios ont été proposés pour ce couple performance - vitesse de dégradation. Dans un cadre d'uti-

lisation précisément défini incluant un coût de l'électricité à 25 €/MWh, une source de CO<sub>2</sub> gratuit et une disponibilité annuelle de 4500 heures notamment, le coût actualisé du SNG produit est évalué à 494 €/MWh<sub>PCS</sub> dans le cas du scénario actuel, et à 304 €/MWh<sub>PCS</sub> dans le cas du scénario prospectif idéal pour une capacité installée de 725 kW<sub>PCS</sub>. Le scénario actuel prend en compte le couple performance - vitesse de dégradation expérimentalement observé en début de régime établi alors que le scénario prospectif idéal considère la même performance initiale couplée à une dégradation nulle. La part de l'investissement initial dans ce coût est respectivement de 40 et 52 % pour ces scénarios, cet investissement étant composé à 62 et 56 % de l'investissement relatif à l'unité d'électrolyse. Nous avons également identifié une forte influence de la puissance de l'installation, dont la valeur de référence vaut ici 725 kW<sub>PCS</sub>, puisque pour une installation de 150 MW<sub>PCS</sub> le gain sur le coût actualisé du SNG est évalué à 26 %. Concernant la réversibilité technique du procédé, il est apparu que seul l'électrolyseur était mutualisable pour les deux modes de fonctionnement. L'augmentation de l'investissement de l'installation réversible Power-to-SNG - Gas-to-Power dû à la réversibilité vaut entre 25 % et 43 % selon le scénario considéré. La part de l'investissement pour l'unité d'électrolyse - production électrique compte respectivement pour 66 % et 63 % de l'investissement complet de l'installation réversible pour le scénario actuel et le scénario prospectif idéal. Finalement, le coût actualisé du SNG produit par l'installation réversible est compris entre 537 €/MWh<sub>PCS</sub> pour le scénario actuel et 396 €/MWh<sub>PCS</sub> pour le scénario prospectif idéal et le coût de l'électricité produite lors du fonctionnement Gas-to-Power est compris entre 1085 €/MWh<sub>AC</sub> et 800 €/MWh<sub>AC</sub>. Là également, un accroissement de la capacité de l'installation permet un gain pouvant aller jusqu'à 47 % sur le coût actualisé de la production. L'installation réversible, avec les hypothèses choisies, permet de restituer en fonctionnement Gas-to-Power 38 % de l'énergie électrique consommée lors du fonctionnement Power-to-SNG. Au vu du coût de l'électricité restituée, cette solution de réversibilité implique un fort sur-investissement que l'effet de l'alternance de fonctionnement ne parvient pas à compenser dans les conditions de notre étude.

À partir de ces résultats, plusieurs perspectives sont à envisager. L'étude expérimentale des cellules électrochimiques a été menée avec une tension opératoire égale à la tension thermoneutre impliquant l'absence de gradient thermique au sein de la cellule. Cette étude a montré que la vitesse de dégradation, dans les conditions testées, n'était pas liée au taux de conversion de la vapeur ou à la température opératoire. Pour compléter cette étude, et outre la réalisation d'essais complémentaires confirmant les tendances observées, il serait intéressant de réaliser un essai en fonctionnement électrolyse avec une tension inférieure à la tension thermoneutre et avec un fort taux de conversion afin d'évaluer l'influence de la tension opératoire sur la vitesse de dégradation des performances observées initialement. Cette nouvelle tension de fonctionnement implique, en contre partie, un régime de fonctionnement allothermique de l'électrolyseur, la présence d'un gradient thermique dans les cellules électrochimiques, la diminution de la densité de courant et donc l'augmentation de la surface requise pour produire la même quantité d'hydrogène. À l'échelle du procédé, cela implique aussi une surchauffe électrique plus importante que dans le cas étudié ici. La vitesse de dégradation des performances pour ce fonctionnement serait également à déterminer afin de pouvoir évaluer l'impact économique de ce nouveau point de fonctionnement. Il serait également intéressant de mener ces différentes études sur la performance et la vitesse de dégradation avec un empilement de plusieurs cellules fonctionnant à la pression atmosphérique et de comparer les résultats obtenus à ceux observés à une pression opératoire supérieure à l'atmosphère, puis d'en évaluer les conséquences énergétiques et financières sur le procédé.

Un second aspect de poursuite concerne le procédé Power-to-SNG. La simulation de ce procédé ayant montré de bonnes performances énergétiques, il serait souhaitable de mettre en place une unité de démonstration et de vérifier les tendances observées à l'échelle monocellules pour les aspects électrochimiques et au travers des différentes simulations, notamment les performances des cellules électrochimiques et de l'unité de méthanation. De plus, cela permettrait de prendre en compte les pertes énergétiques aux limites des objets considérés, les périodes de démarrage et d'arrêt non considérées dans cette étude et le contrôle commande.

Ensuite, nous avons montré que la solution du procédé réversible proposée n'était pas satisfaisante tant énergétiquement qu'économiquement. Considérant l'ensemble des résultats de ces travaux, il semble pertinent d'étudier un procédé réversible où la fonction Power-to-SNG verrait un électrolyseur pile à combustible alimenté avec des espèces non carbonées et où la fonction Gas-to-Power mettrait en œuvre un étage de reformage partiel du gaz naturel interne à la pile à combustible. Une telle approche nécessite des données additionnelles de performances et de vitesse de dégradation pour une même cellule électrochimique fonctionnant sous vapeur en mode électrolyseur et sous espèces carbonées en mode pile à combustible. Dans ce cas, les questionnements concernant la vitesse de dégradation de la performance, la gestion des différents phénomènes thermiques dans la pile à combustible, l'influence des cyclages thermiques, la méthode de captage du  $\text{CO}_2$  doivent être considérés lors de la réalisation des évaluations énergétiques et économiques d'un tel procédé.

Enfin, cette étude ne s'est intéressée qu'au fonctionnement stationnaire des procédés mis en place. Il serait souhaitable de prendre en compte les dynamiques d'arrêt et de mise en route pour ces installations et les phénomènes liés à la conduite industrielle qui peuvent affecter les performances de l'installation comme cela a déjà été montré par Gahleitner (2013). De même, l'intégration de cette installation dans un environnement énergétique fluctuant est à étudier dans le cadre d'études prospectives.





# Références bibliographiques

- ABU-ZAHRA, M. R., NIEDERER, J. P., FERON, P. H. et VERSTEEG, G. F. (2007). CO<sub>2</sub> capture from power plants Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine. *International journal of greenhouse gas control*, 1:135–142.
- ACQUAVIVA, J. (2009). High-performance, durable, palladium alloy membrane for hydrogen separation and purification.
- AMANN, J.-M. (2007). *Etude de procédés de captage du CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.
- ANANDAKUMAR, G., LI, N., VERMA, A., SINGH, P. et KIM, J.-H. (2010). Thermal stress and probability of failure analyses of functionally graded solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195:6659 – 6670.
- ANGELI, S. D., MONTELEONE, G., GIACONIA, A. et LEMONIDOU, A. A. (2014). State-of-the-art catalysts for CH<sub>4</sub> steam reforming at low temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:1979 – 1997.
- BAHADORI, A. et VUTHALURU, H. B. (2009). Simple methodology for sizing of absorbers for TEG (triethylene glycol) gas dehydration systems. *Energy*, 34:1910 – 1916.
- BARREIRO, M., MAROÑO, M. et SÁNCHEZ, J. (2014). Hydrogen permeation through a Pd-based membrane and RWGS conversion in H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:4710 – 4716.
- BARRIO, V., SCHAUB, G., ROHDE, M., RABE, S., VOGEL, F., CAMBRA, J., ARIAS, P. et GÜEMEZ, M. (2007). Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for hot spot minimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:1421–1428.
- BECKER, W., BRAUN, R., PENEV, M. et MELAINA, M. (2012). Design and technoeconomic performance analysis of a 1 MW solid oxide fuel cell polygeneration system for combined production of heat, hydrogen and power. *Journal of Power Sources*, 200:34–44.
- BENJAMINSSON, G., BENJAMINSSON, J. et BOOGH RUDBERG, R. (2013). Power-to-Gas – A technical review. Rapport technique, Svenskt Gastekniskt Center AB.
- BEVINGTON, P. R. et ROBINSON, D. K. (2003). *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. McGraw-Hill New York, 3<sup>ème</sup> édition.
- BONNIN, J. (2014). Panorama des solutions de petite épuration du biogaz. Astrade.

- BOUDELLAL, M. (2007). *La pile à combustible : Structure, fonctionnement et applications*. Dunod.
- BRISSE, A., SCHEFOLD, J. et ZAHID, M. (2008). High temperature water electrolysis in solid oxide cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:5375–5382.
- CEA (2011). Mémento sur l'énergie.
- CHAN, S., LOW, C. et DING, O. (2002). Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems. *Journal of Power Sources*, 103:188–200.
- CHAUVEL, A., FOURNIER, G. et RAIMBAULT, C. (2001). *Manuel d'évaluation économique des procédés*. Editions Technip.
- CHOUDHURY, A., CHANDRA, H. et ARORA, A. (2013). Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20:430–442.
- DE SOUZA, G. (2009a). Purification des gaz par le procédé PSA - Dimensionnement et perspectives. *Techniques de l'ingénieur*, J3607.
- DE SOUZA, G. (2009b). Purification des gaz par le procédé PSA (Pressure Swing Adsorption) - Fondamentaux et cycles en pression. *Techniques de l'ingénieur*, J3606.
- DESCAMPS, C. (2004). *Etude de la capture du CO<sub>2</sub> par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.
- DEW, J. N., WHITE, R. R. et SLIEPCEVICH, C. M. (1955). Hydrogenation of carbon dioxide on nickel-kieselguhr catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47:140–146.
- DI IORIO, S., PETITJEAN, M., PETIT, J., CHATROUX, A., GOUSSEAU, G., AICART, J., DE SAINT JEAN, M., LAURENCIN, J., REYTIER, M. et MOUGIN, J. (2014). SOE stack activities at CEA. Numéro B1307, Lucerne, Switzerland. 11<sup>th</sup> European SOFC and SOE Forum 2014.
- DUAN, L., HUANG, K., ZHANG, X. et YANG, Y. (2013). Comparison study on different SOFC hybrid systems with zero-CO<sub>2</sub> emission. *Energy*, 58:66 – 77.
- EDF MÉDIATHÈQUE (2013). [http://encyclopedie-electricite.edf.com/gaz/transversal/media\\_prod/prod\\_carte\\_01.html](http://encyclopedie-electricite.edf.com/gaz/transversal/media_prod/prod_carte_01.html).
- FREUND, E. et LUCHESE, P. (2012). *L'hydrogène, carburant de l'après-pétrole ?* IFP Energies nouvelles - Publications.
- FU, Q., MABILAT, C., ZAHID, M., BRISSE, A. et GAUTIER, L. (2010). Syngas production via high-temperature steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis : an economic assessment. *Energy & Environmental Science*, 3:1382–1397.
- GAHLEITNER, G. (2013). Hydrogen from renewable electricity : An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:2039 – 2061.
- GANDHIDASAN, P. (2003). Parametric analysis of natural gas dehydration by a triethylene glycol solution. *Energy Sources*, 25:189–201.

- GAO, J., WANG, Y., PING, Y., HU, D., XU, G., GU, F. et SU, F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 2:2358–2368.
- GIRONA, K. (2009). *Modelisation et validation experimentale du comportement electrochimique d'une pile à combustible SOFC en reformage interne de biocombustibles*. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble.
- GIRONA, K., SAILLER, S., GÉLIN, P., GEORGES, S. et BULTEL, Y. (2013). Modelling of gradual internal reforming process over Ni-YSZ SOFC anode with a catalytic layer. In *Récents Progrès en Génie des Procédés*, volume 104. XIV<sup>ème</sup> congrès SFGP.
- GIROUDIÈRE, F., AMBROSINO, J., FISCHER, B., PAVONE, D., SANZ-GARCIA, E., LE GALL, A., SOUTIF, E. et VLEEMING, H. (2009). *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations - results from the CO<sub>2</sub> capture project*, volume 3, chapitre 16, pages 221–236.
- GIROUDIÈRE, F., AMBROSINO, J.L., FISCHER, B., PAVONE, D., SANZ-GARCIA, E., LE GALL, A., SOUTIF, E. et VLEEMING, H. (2010). Hygensys : a flexible process for hydrogen and power production with reduction of CO<sub>2</sub> emission. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 65:673–688.
- GIROUDIÈRE, F. et LE GALL, A. (2012). Production des gaz de synthèse par vaporeformage. *Techniques de l'ingénieur*, J5480.
- GRAVES, C., EBBESEN, S. D., MOGENSEN, M. et LACKNER, K. S. (2011). Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with renewable or nuclear energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15:1–23.
- GRAY, D., SALERNO, S., TOMLINSON, G. et MARANO, J. (2004). Polygeneration of SNG, hydrogen, power, and carbon dioxide from Texas lignite. Rapport technique, United States Department of Energy.
- GRDF (2013). Prescriptions techniques du distributeur GrDF. <http://injectionbiomethane.fr/construire-votre-projet/3-l-injection-de-biomethane/9-epuration-et-injection-de-biomethane.html>.
- GRIK, A., PATTERSON, M. et BOARDMAN, R. (2010). Nuclear-integrated substitute natural gas production analysis. Rapport technique, United States Department of Energy INL.
- GROND, L., SCHULZE, P. et HOLSTEIN, J. (2013). Systems analyses power to gas : A technology review. Rapport technique, DNV KEMA Energy & Sustainability.
- GUAN, J., MINH, N., RAMAMURTHI, B., RUUD, J., HONG, J.-K., RILEY, P. et WENG, D. (2006). High performance flexible reversible solid oxide fuel cell. Rapport technique, United States Department of Energy.
- GUICHARD, A. (2007). *Etude expérimentale et modélisation d'échangeurs compacts multifonctionnels en réaction catalytique*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- HALLALE, N. et LIU, F. (2001). Refinery hydrogen management for clean fuels production. *Advances in Environmental Research*, 6:81 – 98.

- HENKE, M., WILlich, C., WESTNER, C., LEUCHT, F., LEIBINGER, R., KALLO, J. et FRIEDRICH, K. A. (2012). Effect of pressure variation on power density and efficiency of solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 66:158–163.
- HÖHLEIN, B., NIESSEN, H., RANGE, J., SCHIEBAHN, H. et VORWERK, M. (1984). Methane from synthesis gas and operation of high-temperature methanation. *Nuclear Engineering and Design*, 78:241–250.
- HOSSEINI, R., SOLTANI, M. et VALIZADEH, G. (2005). Technical and economic assessment of the integrated solar combined cycle power plants in Iran. *Renewable Energy*, 30:1541–1555.
- HOUSSELOT, J.-L. (2005). Calcul des réacteurs catalytiques - approche préliminaire. *Techniques de l'ingénieur*, J4025.
- INUI, Y., MATSUMAE, T., KOGA, H. et NISHIURA, K. (2005). High performance SOFC/GT combined power generation system with CO<sub>2</sub> recovery by oxygen combustion method. *Energy Conversion and Management*, 46:1837 – 1847.
- JANKE, C., DUYAR, M., HOSKINS, M. et FARRAUTO, R. (2014). Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane. *Applied Catalysis B : Environmental*, 152–153:184 – 191.
- JENSEN, S. H., SUN, X., EBBESEN, S. D., KNIBBE, R. et MOGENSEN, M. (2010). Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:9544–9549.
- JØRGENSEN, C. et ROPENUS, S. (2008). Production price of hydrogen from grid connected electrolysis in a power market with high wind penetration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:5335 – 5344.
- KAZEMPOOR, P. et BRAUN, R. (2014). Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells for energy storage applications : Reversible operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:5955–5971.
- KOPYSCINSKI, J., SCHILDHAUER, T. J. et BIOLLAZ, S. M. (2010). Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, 89:1763–1783.
- LAGUNA-BERCERO, M. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells : A review. *Journal of Power Sources*, 203:4–16.
- LECLERCQ, M., VIEILLEFOSSE, A., BARBER, N., LEMAIRE, Y., GRENON, G. et THABET, S. (2013). Panorama énergies-climat. Rapport technique, Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie.
- LEFEBVRE-JOUD, F., MOUGIN, J., ANTONI, L., BOUYER, E., GEBEL, G. et NONY, F. (2010). Matériaux de la filière hydrogène : Production et conversion. *Techniques de l'ingénieur*, N1205.
- LI, S., JIN, H., GAO, L., ZHANG, X. et JI, X. (2014). Techno-economic performance and cost reduction potential for the substitute/synthetic natural gas and power cogeneration plant with CO<sub>2</sub> capture. *Energy Conversion and Management*.

- LI, Y., WANG, Y., ZHANG, X. et MI, Z. (2008). Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:2507–2514.
- LINDE (2013). Hydrogen recovery by pressure swing adsorption. [http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/HA\\_H\\_1\\_1\\_e\\_12\\_150dpi19\\_6130.pdf](http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/HA_H_1_1_e_12_150dpi19_6130.pdf).
- LINNHOFF, B. et AHMAD, S. (1990). Cost optimum heat exchanger networks - 1. Minimum energy and capital using simple models for capital cost. *Computers & Chemical Engineering*, 14:729–750.
- LINNHOFF, B., AHMAD, S. et SMITH, R. (1990). Cost optimum heat exchanger networks - 2. Targets and design for detailed capital cost models. *Computers & Chemical Engineering*, 14:751–767.
- LUNDE, P. J. et KESTER, F. L. (1974). Carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13:27–33.
- MAI, B. E. (2012). High temperature electrolysis (SOEC) for the production of renewable fuels. 7<sup>th</sup> IRES Conference. Session F3.
- MALBRUNOT, P. et DARKRIM-LAMARI, F. (2006). Combustible hydrogène : Production. *Techniques de l'ingénieur*, BE8565.
- MANSUY, A. (2012). *Etude de la durabilité de cellules d'Electrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température : influence des paramètres de fonctionnement*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France.
- MINETA, S., MIZUKI, K., YOSHIDA, Y., SUGITA, S. et KOBAYASHI, R. (2013). Performances of cost-reduced planar type SOFC stacks with anode-supported cell. In *Solid Oxide Fuel Cells 13 (SOFC-XIII)*, volume 57, pages 343–350. ECS Transactions.
- MOLBURG, J. C. et DOCTOR, R. D. (2003). Hydrogen from steam-methane reforming with CO<sub>2</sub> capture. 20<sup>th</sup> Annual International Pittsburgh Coal Conference.
- MYERS, D. B., ARIFF, G. D., JAMES, B. D., LETTOW, J. S., THOMAS, C. S. et KUHN, R. C. (2002). Cost and performance comparison of stationary hydrogen fueling appliances. Rapport technique, United States Department of Energy.
- NAJAFI, B., SHIRAZI, A., AMINYAVARI, M., RINALDI, F. et TAYLOR, R. A. (2014). Exergetic, economic and environmental analyses and multi-objective optimization of an SOFC-gas turbine hybrid cycle coupled with an MSF desalination system. *Desalination*, 334:46–59.
- NAKAJO, A., WUILLEMIN, Z., VAN HERLE, J. et FAVRAT, D. (2009). Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part I : Probability of failure of the cells. *Journal of Power Sources*, 193:203–215.
- NETUSIL, M. et DITL, P. (2012). *Natural Gas - Extraction to end use*, chapitre 1 - Natural Gas Dehydration.
- NGUYEN, T., WISSING, L. et SKJØTH-RASMUSSEN, M. (2013a). High temperature methanation : Catalyst considerations. *Catalysis Today*, 215:233–238.

- NGUYEN, V. N., FANG, Q., PACKBIER, U. et BLUM, L. (2013b). Long-term tests of a Jülich planar short stack with reversible solid oxide cells in both fuel cell and electrolysis modes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:4281–4290.
- NI, M., LEUNG, M. K. et LEUNG, D. Y. (2006). An electrochemical model of a solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *Chemical engineering & technology*, 29:636–642.
- NOREN, D. et HOFFMAN, M. (2005). Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models. *Journal of Power Sources*, 152:175–81.
- O'BRIEN, J. (2008). Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and high temperature electrolysis. In *Energy systems : analysis, thermodynamics and sustainability ; sustainable products and processes*, volume 8, pages 639–651. International Mechanical Engineering Congress and Exposition.
- O'BRIEN, J. E., ZHANG, X., HOUSLEY, G. K., DEWALL, K., MOORE-MCATEER, L. et TAO, G. (2012). High temperature electrolysis pressurized experiment design, operation, and results. Rapport technique, United States Department of Energy.
- OCAMPO, F. (2011). *Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France.
- OHYA, H., FUN, J., KAWAMURA, H., ITOH, K., OHASHI, H., AIHARA, M., TANISHO, S. et NEGISHI, Y. (1997). Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. *Journal of Membrane Science*, 131:237–247.
- OLIVEIRA, E. L., GRANDE, C. A. et RODRIGUES, A. E. (2011). Effect of catalyst activity in SMR-SERP for hydrogen production : Commercial vs. large-pore catalyst. *Chemical Engineering Science*, 66:342–354.
- OYAMA, S. T., HACARLIOGLU, P., GU, Y. et LEE, D. (2012). Dry reforming of methane has no future for hydrogen production : Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:10444–10450.
- ÖZKARA-AYDINOĞLU, S. (2010). Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:12821–12828.
- O'BRIEN, D. J., ROTH, L. H. et MCALOON, A. J. (2000). Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation : a preliminary economic analysis. *Journal of Membrane Science*, 166:105–111.
- PARK, S. H., LEE, Y. D. et AHN, K. Y. (2013). Performance analysis of an SOFC/HCCI engine hybrid system : System simulation and thermo-economic comparison. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:1799–1810.
- PARK, S. K., KIM, T. S., SOHN, J. L. et LEE, Y. D. (2011). An integrated power generation system combining solid oxide fuel cell and oxy-fuel combustion for high performance and CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy*, 88:1187 – 1196.

- PETIPAS, F. (2013). *Conception et conduite de systèmes d'électrolyse à haute température alimentés par des énergies renouvelables*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.
- PETIT, P. (1995). Séparation et liquéfaction des gaz. *Techniques de l'ingénieur*, J3600.
- PETITJEAN, M., REYTIER, M., CHATROUX, A., BRUGUIÈRE, L., MANSUY, A., SASSOULAS, H., DI IORIO, S., MOREL, B. et MOUGIN, J. (2011). Performance and durability of high temperature steam electrolysis : From the single cell to short-stack scale. *ECS Transactions*, 35:2905–2913.
- PRIGOGINE, I. et KONDEPUDI, D. (1999). *Thermodynamique : Des moteurs thermiques aux structures dissipatives*.
- RATH, L. (2011). Cost and performance baseline for fossil energy plants. Rapport technique Volume 2 : Coal to Synthetic Natural Gas and Ammonia, United States Department of Energy.
- REICHERT, F. (2012). Wind-to-gas-to-money ? Economics and perspectives of the Power-to-Gas technology. Mémoire de D.E.A., Department of Development and Planning, Aalborg University, Denmark.
- RENAUD, A., FOURNIÉ, L., GIRARDEAU, P., CHAMMAS, M., TAREL, G., CHICHE, A., DE FREMINVILLE, P., LACROIX, O., RAKOTOJAONA, L., PAYEN, L., RIU, D. et KEROUEDAN, A.-F. (2013). Étude sur le potentiel du stockage d'énergies. Rapport technique, Ademe.
- REYTIER, M., DI IORIO, S., CHATROUX, A., PETITJEAN, M., CREN, J., et MOUGIN, J. (2014). Stack performances in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis. 20<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference (WHEC) 2014.
- RIVERA-TINOCO, R. (2009). *Etude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.
- ROMEO, L. M., BOLEA, I., LARA, Y. et ESCOSA, J. M. (2009). Optimization of intercooling compression in CO<sub>2</sub> capture systems. *Applied Thermal Engineering*, 29:1744 –1751.
- RYI, S.-K., PARK, J.-S., HWANG, K.-R., LEE, C.-B. et LEE, S.-W. (2013). The property of hydrogen separation from CO<sub>2</sub> mixture using Pd-based membranes for carbon capture and storage (CCS). *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:7605–7611.
- SCACCHI, G., BOUCHY, M., FOUCAUT, J.-F., ZAHRAA, O. et FOURNET, R. (2011). *Cinétique et catalyse*. 2<sup>nd</sup>e édition.
- SCHEFOLD, J., BRISSE, A. et TIETZ, F. (2012). Nine thousand hours of operation of a solid oxide cell in steam electrolysis mode. *Journal of The Electrochemical Society*, 159:A137–A144.
- SCHLERETH, D. et HINRICHSSEN, O. (2014). A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Research and Design*, 92:702–712.
- SINGHAL, S. C. (2003). *High temperature solid oxide fuel cells : fundamentals, design and applications*. Elsevier.



- SKOREK-OSIKOWSKA, A., JANUSZ-SZYMAŃSKA, K. et KOTOWICZ, J. (2012). Modeling and analysis of selected carbon dioxide capture methods in IGCC systems. *Energy*, 45:92–100.
- SUDIRO, M. et BERTUCCO, A. (2010). *Natural Gas*, chapitre Synthetic Natural Gas (SNG) from coal and biomass : A survey of existing process technologies, open issues and perspectives, pages 105–126.
- SUN, L.-M. et THONNELIER, J.-Y. (2004). Perméation gazeuse. *Techniques de l'ingénieur*, J2810.
- SUN, X., CHEN, M., JENSEN, S. H., EBBESEN, S. D., GRAVES, C. et MOGENSEN, M. (2012). Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:17101–17110.
- SWALUS, C., JACQUEMIN, M., POLEUNIS, C., BERTRAND, P. et RUIZ, P. (2012). CO<sub>2</sub> methanation on Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at low temperature : “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 125:41–50.
- TILAGONE, R. (2004). Gaz naturel - Énergie fossile. *Techniques de l'ingénieur*, BM2591.
- TORRENTE, M. (2014). Purification du biogaz pour produire du biométhane. Hera.
- TOWLER, G. P., MANN, R., SERRIERE, A. J.-L. et GABAUDE, C. M. D. (1996). Refinery hydrogen management : Cost analysis of chemically-integrated facilities. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35:2378–2388.
- TRENDEWICZ, A. et BRAUN, R. (2013). Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based combined heat and power systems for biogas utilization at wastewater treatment facilities. *Journal of Power Sources*, 233:380–393.
- UDENGAARD, N. R. (2008). Convert coal, petcoke into valuable SNG.
- VEYO, S. E., VORA, S. D., LITZINGER, K. P. et LUNDBERG, W. L. (2002). Status of pressurized SOFC / gas turbine power system development at Siemens Westinghouse. *In Proceedings of ASME Turbo Expo*, volume 1, pages 823–829.
- VILLERMAUX, J. (1993). *Génie de la réaction chimique*. Technique et documentation - Lavoisier, 2<sup>nd</sup> édition.
- VON OLSHAUSEN, C. (2013). Economic aspects of Power-to-Gas concepts for power storage and grid load compensation. 8<sup>th</sup> IRES Conference. Session E1.
- WANG, W. et GONG, J. (2011). Methanation of carbon dioxide : an overview. *Frontiers of chemical science and engineering*, 5:2–10.
- WENDEL, C. et BRAUN, R. (2012). Modeling and design of a novel solid oxide flow battery system for grid-energy storage. Numéro A1109, Lucerne, Switzerland. 10<sup>th</sup> European SOFC Forum 2012.
- XU, J. et FROMENT, G. F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, 35:88–96.
- ZHANG, X., CHAN, S., LI, G., HO, H., LI, J. et FENG, Z. (2010). A review of integration strategies for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195:685–702.

- ZHANG, X., O'BRIEN, J. E., O'BRIEN, R. C., HARTVIGSEN, J. J., TAO, G. et PETIGNY, N. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis at Idaho National Laboratory : Stack tests. 6<sup>th</sup> International Conference on Energy Sustainability & 10<sup>th</sup> Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference.
- ZHAO, M., MINETT, A. I. et HARRIS, A. T. (2013). A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO<sub>2</sub>. *Energy & Environmental Science*, 6:25–40.
- ZUBERBÜHLER, U. et SPECHT, M. (2012). Power-to-Gas (P2G<sup>®</sup>) : Construction and start-up of a 250 kWel research plant. 7<sup>th</sup> IRES Conference. Session G3.
- ZUBERBÜHLER, U. et SPECHT, M. (2013). Power-to-Gas : Experience with demo and pilot plants, up to 99 % methane. 8<sup>th</sup> IRES Conference. Session G3.



# A. Tensions électrochimiques caractéristiques

| T    | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O | U <sub>Nernst</sub> (V) |       |
|------|----------------------------------|-------------------------|-------|
| K    | %                                | O <sub>2</sub>          | air   |
| 973  | 10/90                            | 0,912                   | 0,880 |
| 973  | 97/3                             | 1,150                   | 1,118 |
| 1073 | 10/90                            | 0,875                   | 0,839 |
| 1073 | 97/3                             | 1,137                   | 1,101 |

TABLEAU A.1 – Tension de Nernst à la pression atmosphérique pour différentes compositions cathodiques et anodiques.

| T    | U <sub>tn</sub> |
|------|-----------------|
| K    | V               |
| 973  | 1,283           |
| 1073 | 1,289           |

TABLEAU A.2 – Tension thermoneutre à 1073 et 973 K.



# B. Résultats complémentaires du chapitre 2

## B.1 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe est, à partir d'un point stable de fonctionnement, d'appliquer une petite perturbation sinusoïdale de fréquence  $f = \frac{\omega}{2\pi}$  en courant  $I(t) = I_0 \exp(i\omega t)$  en maintenant le système dans un état quasi-stationnaire et de mesurer la réponse en tension  $U(t) = U_0 \exp(i\omega t + \phi)$ , ou inversement. L'amplitude de la perturbation est choisie telle que le système reste dans une zone linéaire de la courbe de polarisation autour du point de fonctionnement. L'impédance complexe  $Z(\omega)$  est définie telle que :

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (\text{B.1})$$

En coordonnées polaires,  $Z(\omega)$  est caractérisée par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  et par ses parties réelle  $Z'$  et imaginaire  $Z''$  en coordonnées cartésiennes.

## B.2 Données relevées sur les courbes de polarisation

| 1073 K           |                         |       |       |       |       |
|------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\dot{n}_{cath}$ | Nml/min/cm <sup>2</sup> | 21,2  | 24,9  | 26,5  | 28,3  |
| ASR              | $\Omega \text{ cm}^2$   | 0,14  | 0,13  | 0,12  | 0,12  |
| $j$ à $U_{tn}$   | A cm <sup>-2</sup>      | -2,23 | -2,52 | -2,62 | -2,75 |
| SC à $U_{tn}$    | %                       | 81,3  | 78,1  | 76,6  | 75,2  |
| 973 K            |                         |       |       |       |       |
| $\dot{n}_{cath}$ | Nml/min/cm <sup>2</sup> | 17,0  | 24,9  | 25,5  | 28,3  |
| ASR              | $\Omega \text{ cm}^2$   | 0,26  | 0,24  | 0,23  | 0,23  |
| $j$ à $U_{tn}$   | A cm <sup>-2</sup>      | -1,35 | -1,54 | -1,57 | 1,629 |
| SC à $U_{tn}$    | %                       | 61,4  | 47,8  | 48,0  | 44,6  |

TABLEAU B.1 – Données relatives aux courbes de polarisation de la figure 2.8. La composition cathodique H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O est fixée à 10/90 et le débit anodique est identique au débit cathodique. La valeur de l'ASR est déterminée dans la zone linéaire.

| Sous air            |                          |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\dot{n}_{an}$      | Nml/min/cm <sup>2</sup>  | 12,0 | 13,3 | 14,6 |      |      |      |
| $\dot{n}_{cath}$    | Nml/min/cm <sup>2</sup>  | 31,8 | 42,4 | 42,4 |      |      |      |
| ASR                 | $\Omega$ cm <sup>2</sup> | 0,18 | 0,16 | 0,15 |      |      |      |
| $j$ à $U_{tn}$      | A cm <sup>-2</sup>       | 1,28 | 1,43 | 1,47 |      |      |      |
| SC à $U_{tn}$       | %                        | 76,8 | 77,2 | 72,5 |      |      |      |
| Sous O <sub>2</sub> |                          |      |      |      |      |      |      |
| $\dot{n}_{an}$      | Nml/min/cm <sup>2</sup>  | 13,3 | 14,6 | 17,3 | 25,2 | 27,9 | 31,8 |
| ASR                 | $\Omega$ cm <sup>2</sup> | 0,15 | 0,14 | 0,12 | 0,09 | 0,09 | 0,08 |
| $j$ à $U_{tn}$      | A cm <sup>-2</sup>       | 1,59 | 1,71 | 1,93 | 2,55 | 2,75 | 2,91 |
| SC à $U_{tn}$       | %                        | 86,0 | 84,2 | 80,3 | 72,8 | 70,8 | 65,8 |

TABLEAU B.2 – Données relatives aux courbes de polarisation de la figure 2.10. La composition anodique H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O est fixée à 97/3 et le débit cathodique est identique au débit anodique pour les mesures sous O<sub>2</sub>. La valeur de l'ASR est déterminée dans la zone linéaire.

### B.3 Incertitudes des mesures expérimentales

La formulation générale de l'incertitude absolue  $\sigma$  de la fonction  $f(u; v)$  où  $u, v$  sont des valeurs mesurées expérimentalement est donnée par (Bevington et Robinson, 2003) :

$$\sigma_f^2 = \left( \frac{\partial f}{\partial u} \right)^2 \sigma_u^2 + \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)^2 \sigma_v^2 + \text{covariance}(u, v) \quad (\text{B.2})$$

On suppose que toutes les mesures effectuées sur le banc sont indépendantes, ce qui permet de s'affranchir du terme de covariance entre  $u$  et  $v$ . À partir des expressions des grandeurs utilisées dans ces travaux, on détermine les erreurs absolues suivantes en utilisant l'expression B.2 :

$$\sigma_{x_{H_2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{D_{H_2O}}{D_{H_2} + D_{H_2O}} \quad (\text{B.3})$$

$$\sigma_j = \frac{0,2}{100} j \quad (\text{B.4})$$

$$\sigma_{SC} = \frac{\sqrt{0,29} SC}{100} \quad (\text{B.5})$$

$$\sigma_{TU} = \frac{TU}{100} \times \sqrt{0,04 + 0,25 \frac{D_{H_2}^2 + D_{H_2} D_{H_2O}}{D_{H_2}^2}} \quad (\text{B.6})$$

$$\sigma_{R_{eq}} = \sqrt{\left( \frac{R_{eq}}{\Delta U} \right)^2 \sigma_{U_{op}}^2 \left[ \left( \frac{U_{Nernst}}{U_{op}} \right)^2 + 1 \right] + \left( \frac{R_{eq}}{j} \right)^2 \sigma_j^2} \quad (\text{B.7})$$

## B.4 Évolution temporelle de la température lors des essais de durabilité en mode EV

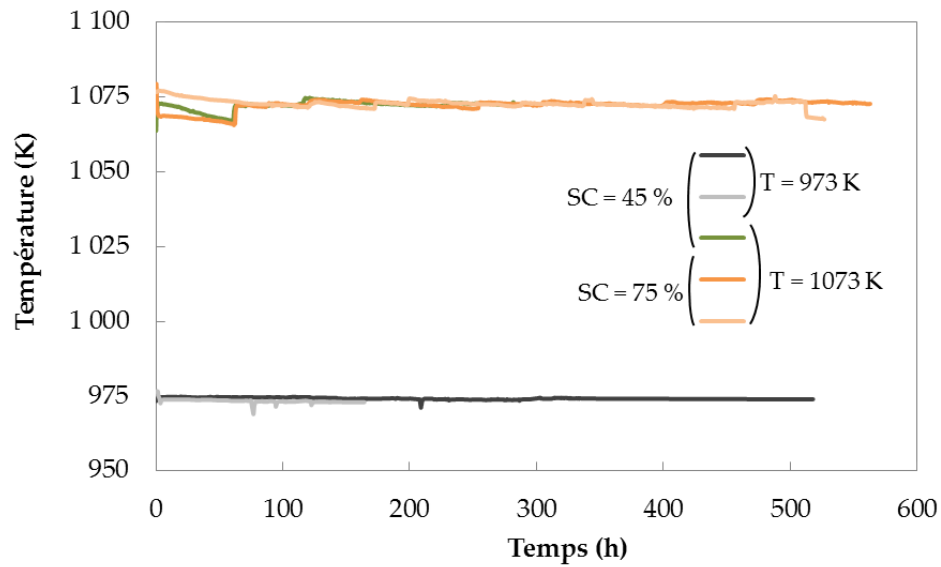


FIGURE B.1 – Courbes d'évolution de la température lors des essais de durabilité à 1073 K et 973 K en mode EV.





# C. Résultats complémentaires au chapitre 3

## C.1 Compositions à l'équilibre chimique & diagramme ternaire HCO

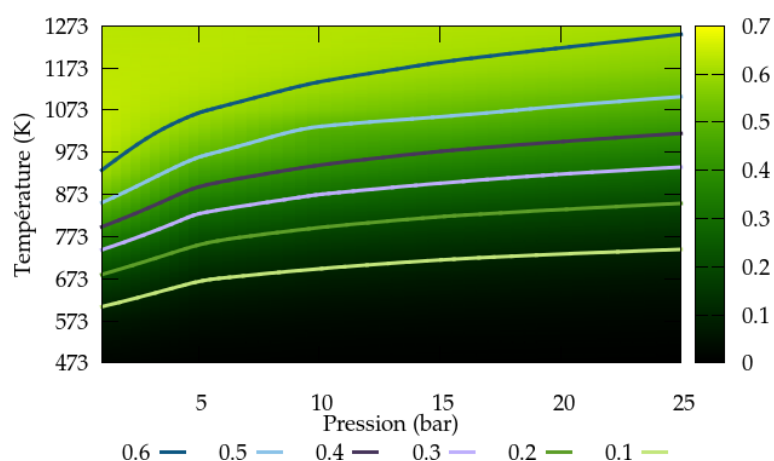


FIGURE C.1 – Fraction de  $H_2$  à l'équilibre thermodynamique pour un mélange  $H_2/CO_2 = 4/1$ .

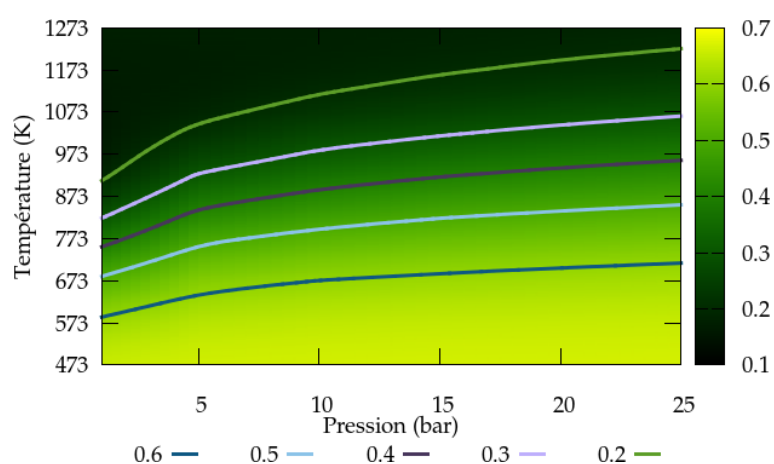


FIGURE C.2 – Fraction de  $H_2O$  à l'équilibre thermodynamique pour un mélange  $H_2/CO_2 = 4/1$ .

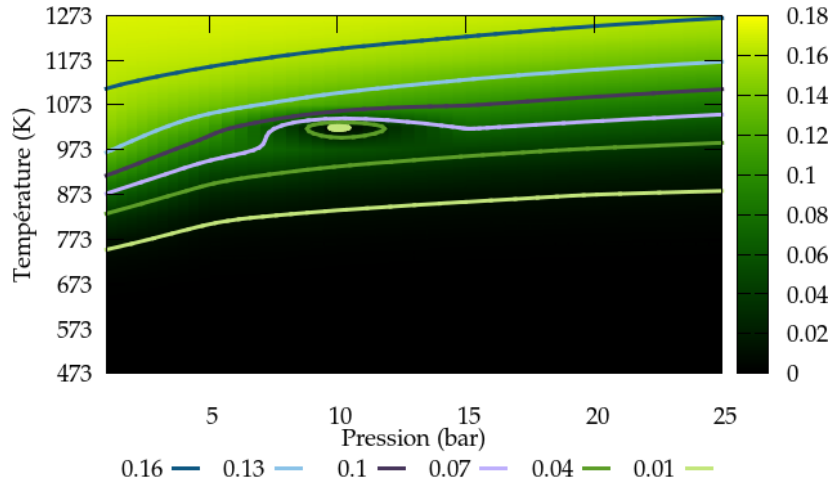


FIGURE C.3 – Fraction de CO à l'équilibre thermodynamique pour un mélange  $H_2/CO_2 = 4/1$ .

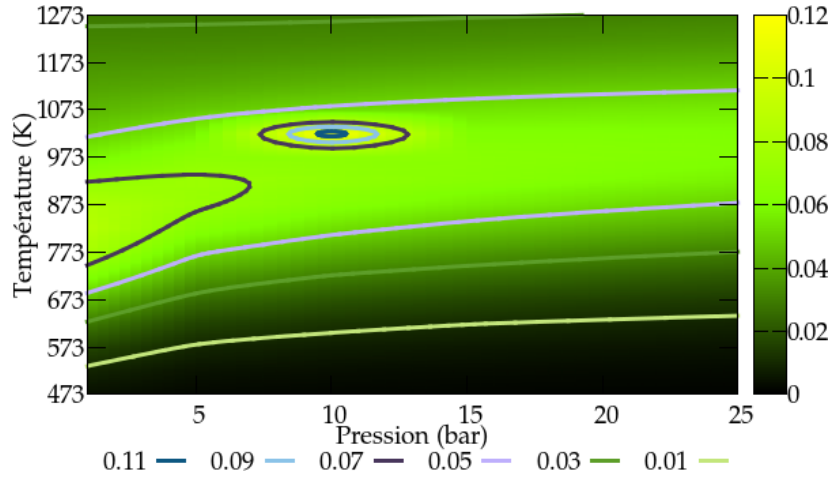


FIGURE C.4 – Fraction de  $CO_2$  à l'équilibre thermodynamique pour un mélange  $H_2/CO_2 = 4/1$ .

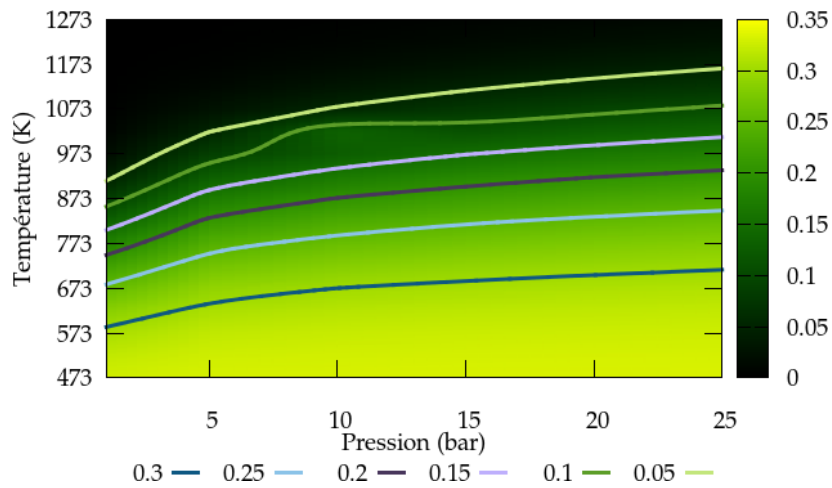


FIGURE C.5 – Fraction de  $CH_4$  à l'équilibre thermodynamique pour un mélange  $H_2/CO_2 = 4/1$ .

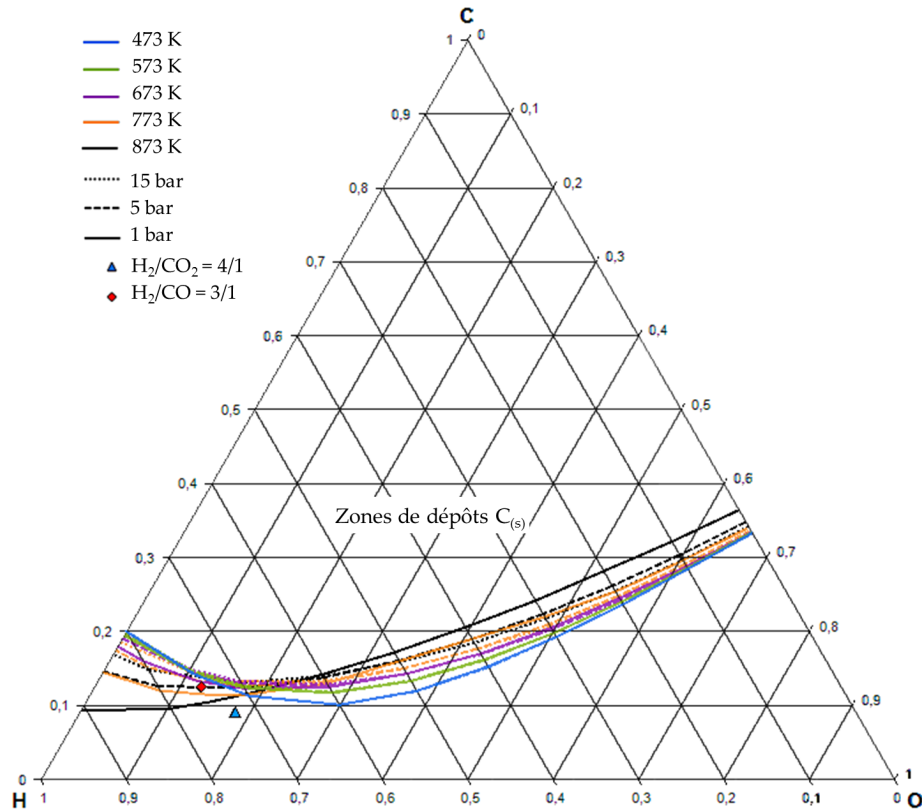


FIGURE C.6 – Diagramme ternaire H C O avec les zones de dépôts de carbone solide à différentes pressions et températures.

## C.2 Résultats détaillés des simulations du procédé Power-to-SNG

| Référence                            | $j$<br>$A\text{ cm}^{-2}$ | $Q_{\text{vap}}$<br>$\text{Nm}^3/\text{h}$ | $\chi_{\text{CO}_2}$<br>% | $T_{\text{s R1}}$<br>K | $P_{\text{el, calo}}$<br>$\text{kW}_{\text{el}}$ | $P_{\text{el, frigo}}$<br>$\text{kW}_{\text{el}}$ | $P_{\text{el, EVHT}}$<br>$\text{kW}_{\text{el}}$ | $P_{\text{el, méca}}$<br>$\text{kW}_{\text{el}}$ | $P_{\text{aux}}$<br>% | $Q_{\text{SNG}}$<br>$\text{Nm}^3/\text{h}$ | PCS<br>$\text{kWh}/\text{Nm}^3$ | $\mathcal{W}$<br>$\text{kWh}/\text{Nm}^3$ | $\eta_{\text{P-SNG}}$<br>% |
|--------------------------------------|---------------------------|--|---------------------------|------------------------|--|---|--|--|-----------------------|--|---------------------------------|---|----------------------------|
| Unité EVHT                           |                           |  |                           |                        |  |   |  |  |                       |  |                                 |   |                            |
| $T_{\text{EVHT}} = 973\text{ K}$     | -1,07                     | 143,9                                      | 97,9                      | 819                    | 4,1  | 25,0  | 372,0  | 5,36   | 9,3                   | 28,6                                       | 10,78                           | 14,36                                     | 75,85                      |
| $P_{\text{EVHT}} = 15\text{ bar}$    | -2,51                     | 339,0                                      | 98,6                      | 831                    | 11,1   | 49,3  | 880,2  | 5,95   | 7,5                   | 66,6                                       | 10,89                           | 14,55                                     | 76,66                      |
| $P_{\text{EVHT}} = 10\text{ bar}$    | -2,53                     | 341,3                                      | 97,5                      | 822                    | 10,0   | 51,9  | 886,3  | 12,1   | 8,4                   | 67,2                                       | 10,89                           | 14,61                                     | 76,16                      |
| SC= 85 %                             | -2,07                     | 246,8                                      | 96,9                      | 819                    | 7,2  | 43,4  | 726,4  | 11,5   | 8,6                   | 54,7                                       | 10,79                           | 14,41                                     | 74,89                      |
| SC= 60 %                             | -3,09                     | 520,5                                      | 96,0                      | 817                    | 54,1   | 89,2  | 1081,3   | 24,7   | 15,5                  | 85,2                                       | 10,80                           | 14,47                                     | 73,68                      |
| SC= 45 %                             | -3,58                     | 805,8                                      | 93,1                      | 796                    | 136,8  | 148,8   | 1255,7   | 47,4   | 26,5                  | 105,0                                      | 10,71                           | 14,23                                     | 70,78                      |
| Unité de méthanation                 |                           |  |                           |                        |  |   |  |  |                       |  |                                 |   |                            |
| Recycl. $R_1 = 40\%$                 | -2,51                     | 338,6                                      | 93,9                      | 967                    | 9,9  | 49,5  | 879,4  | 10,0   | 7,9                   | 67,5                                       | 10,75                           | 14,31                                     | 76,53                      |
| Recycl. $R_1 = 50\%$                 | -2,51                     | 338,6                                      | 94,7                      | 935                    | 9,9  | 50,2  | 879,4  | 10,3   | 8,0                   | 67,4                                       | 10,77                           | 14,48                                     | 76,42                      |
| $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4,2$       | -2,51                     | 338,6                                      | 99,7                      | 819                    | 9,9  | 53,4  | 879,4  | 15,4   | 8,9                   | 66,9                                       | 10,85                           | 14,67                                     | 75,76                      |
| $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3,8$       | -2,51                     | 338,6                                      | 92,6                      | 818                    | 9,9  | 51,5  | 879,4  | 15,3   | 8,7                   | 67,9                                       | 10,70                           | 14,15                                     | 75,95                      |
| $T_{\text{meth, e}} = 553\text{ K}$  | -2,51                     | 338,6                                      | 96,8                      | 802                    | 9,9  | 52,6  | 879,4  | 14,5   | 8,8                   | 67,2                                       | 10,79                           | 14,41                                     | 75,79                      |
| Paramètres externes                  |                           |  |                           |                        |  |   |  |  |                       |  |                                 |   |                            |
| $\eta_{\text{AC/DC}} = 85\%$         | -2,51                     | 338,6                                      | 96,8                      | 819                    | 9,9  | 52,6  | 951,8  | 15,0   | 8,1                   | 67,2                                       | 10,79                           | 14,41                                     | 70,44                      |
| $\Delta T_{\text{HT}} = 75\text{ K}$ | -2,51                     | 338,6                                      | 96,8                      | 819                    | 14,3   | 55,5  | 879,4  | 15,0   | 9,6                   | 67,2                                       | 10,79                           | 14,41                                     | 75,20                      |
| $\eta_{\text{s comp}} = 0,60$        | -2,51                     | 338,6                                      | 96,8                      | 819                    | 9,9  | 63,3  | 879,4  | 20,0   | 10,6                  | 67,2                                       | 10,79                           | 14,41                                     | 74,56                      |
| gaz B                                | -2,51                     | 338,6                                      | 96,8                      | 819                    | 9,9  | 51,9  | 879,4  | 15,6   | 8,8                   | 73,7                                       | 9,86                            | 12,89                                     | 75,89                      |
| $P_{\text{SNG}} = 80\text{ bar}$     | -2,51                     | 338,6                                      | 96,8                      | 819                    | 9,9  | 60,2  | 879,4  | 27,6   | 11,1                  | 67,2                                       | 10,79                           | 14,41                                     | 74,22                      |
| $P_{\text{SNG}} = 16\text{ bar}$     | -2,51                     | 338,6                                      | 96,8                      | 819                    | 9,9  | 56,2  | 879,4  | 19,9   | 9,8                   | 67,2                                       | 10,79                           | 14,41                                     | 75,11                      |
| $P_{\text{CO}_2} = 5\text{ bar}$     | -2,51                     | 338,6                                      | 96,8                      | 819                    | 9,9  | 60,9  | 879,4  | 16,8   | 10,0                  | 67,2                                       | 10,79                           | 14,41                                     | 74,99                      |

TABLEAU C.1 – Valeurs des paramètres résultants pour le cas de référence et pour les différents cas traités lors des analyses de sensibilité.

## D. Résultats détaillés du chapitre 4

| Référence                                | $P_{el, PAC}$<br>kW <sub>AC</sub> | $P_{el, méca}$<br>kW <sub>el</sub> | $P_{el, frigo}$<br>kW <sub>el</sub> | $P_{th, évacuée}$<br>kW <sub>th</sub> | $Q_{NG}$<br>Nm <sup>3</sup> /h | $Q_{NG, oxy\ brûleur}$<br>Nm <sup>3</sup> /h | $Q_{air}$<br>Nm <sup>3</sup> /h | $\dot{j}$<br>A cm <sup>-2</sup> | $\eta_{GTP}$<br>% |
|--|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Unité de production de H <sub>2</sub>    |                                   |                                    |                                     |                                       |                                |  |                                 |                                 |                   |
| H <sub>2</sub> O / CH <sub>4</sub> = 2,0 | 320                               | 379                                | 34,8                                | 696                                   | 163,8                          | 12,1   | 4647,2                          | 1,68                            | 37,7              |
| H <sub>2</sub> O / CH <sub>4</sub> 2,5   | 320                               | 383                                | 30,0                                | 718                                   | 166,4                          | 23,0   | 4646,9                          | 1,68                            | 37,6              |
| T <sub>vapo</sub> = 1273 K               | 320                               | 399                                | 35,5                                | 841                                   | 179,2                          | 46,8   | 4646,9                          | 1,68                            | 35,5              |
| T <sub>vapo</sub> = 1073 K               | 320                               | 398                                | 31,6                                | 836                                   | 179,0                          | 0,0  | 4646,9                          | 1,68                            | 35,7              |
| T <sub>vapo</sub> = 1023 K               | 320                               | 165                                | 32,9                                | 818                                   | 145,6                          | 18,6   | 4646,9                          | 1,68                            | 28,9              |
| P <sub>vapo</sub> = 22,7 bar             | 322                               | 455                                | 15,2                                | 823                                   | 183,8                          | 36,3   | 4680,0                          | 1,69                            | 38,6              |
| Unité de production électrique           |                                   |                                    |                                     |                                       |                                |  |                                 |                                 |                   |
| T <sub>T air</sub> = 1523 K              | 320                               | 453                                | 32,3                                | 740                                   | 179,3                          | 12,9   | 4646,9                          | 1,68                            | 38,4              |
| T <sub>T air</sub> = 1173 K              | 320                               | 284                                | 32,9                                | 720                                   | 147,6                          | 65,4   | 4646,9                          | 1,68                            | 36,0              |
| T <sub>T fumées</sub> = 1623 K           | 320                               | 397                                | 33,2                                | 736                                   | 169,4                          | 28,2   | 4646,9                          | 1,68                            | 37,6              |
| T <sub>T fumées</sub> = 1373 K           | 320                               | 371                                | 30,0                                | 726                                   | 165,8                          | 24,6   | 4646,9                          | 1,68                            | 37,1              |
| x <sub>O<sub>2</sub></sub> = 50 %        | 326                               | 392                                | 32,3                                | 733                                   | 169,5                          | 26,2   | 4618,1                          | 1,72                            | 37,7              |
| U <sub>op</sub> = 0,90 V*                | 83                                | 73                                 | 6,5                                 | 152                                   | 34,8                           | 0,4  | 833,5                           | 0,39                            | 40,1              |
| ΔT = 200 K                               | 313                               | 194                                | 17,1                                | 437                                   | 102,3                          | 5,6  | 2106,8                          | 1,65                            | 44,6              |
| ΔT = 50 K                                | 322                               | 761                                | 58,4                                | 1341                                  | 296,0                          | 65,8   | 9707,0                          | 1,70                            | 32,2              |
| TPAC, e = 973 K                          | 190                               | 241                                | 18,1                                | 485                                   | 108,1                          | 9,7  | 2775,7                          | 1,00                            | 35,5              |
| TU = 60 %                                | 417                               | 497                                | 39,4                                | 984                                   | 219,3                          | 10,5   | 5956,5                          | 2,20                            | 37,1              |
| TU = 85 %                                | 247                               | 298                                | 22,9                                | 553                                   | 128,6                          | 26,6   | 3618,1                          | 1,30                            | 37,8              |
| Paramètres externes                      |                                   |                                    |                                     |                                       |                                |  |                                 |                                 |                   |
| η <sub>is comp</sub> = 60 %              | 322                               | 183                                | 32,6                                | 930                                   | 167,4                          | 26,2   | 4646,9                          | 1,68                            | 26,3              |
| η <sub>is turb</sub> = 65 %              | 320                               | 146                                | 32,6                                | 704                                   | 142,0                          | 0,8  | 4646,9                          | 1,68                            | 28,4              |
| η <sub>is turb</sub> = 80 %              | 320                               | 324                                | 32,3                                | 703                                   | 160,5                          | 19,4   | 4646,9                          | 1,68                            | 35,5              |
| η <sub>DC/AC</sub> = 90 %                | 303                               | 385                                | 31,0                                | 729                                   | 167,4                          | 26,2   | 4646,9                          | 1,68                            | 36,6              |
| ΔT <sub>HT</sub> = 75 K                  | 320                               | 385                                | 31,0                                | 729                                   | 167,4                          | 26,2   | 4646,9                          | 1,68                            | 37,5              |
| Architecture                             |                                   |                                    |                                     |                                       |                                |  |                                 |                                 |                   |
| N <sub>module PAC</sub> = 2              | 320                               | 211                                | 21,3                                | 480                                   | 111,8                          | 0,0  | 2331,9                          | 1,68                            | 42,4              |
| N <sub>module PAC</sub> = 3              | 320                               | 164                                | 15,2                                | 484                                   | 102,5                          | 0,0  | 1557,3                          | 1,68                            | 42,5              |

TABLEAU D.1 – Valeurs des paramètres résultants pour le cas de référence et pour les différents cas traités lors des analyses de sensibilité, \*Pour  $U_{op} = 0,90$  V, TU = 60 %.

# E. Résultats complémentaires du chapitre 5

## E.1 Valeurs du coefficient CEPCI

| Année | CEPCI | Année | CEPCI |
|-------|-------|-------|-------|
| 2001  | 394,3 | 2007  | 525,4 |
| 2002  | 395,6 | 2008  | 575,4 |
| 2003  | 402,0 | 2009  | 521,9 |
| 2004  | 444,2 | 2010  | 550,8 |
| 2005  | 468,2 | 2011  | 585,7 |
| 2006  | 499,9 | 2012  | 584,6 |

TABLEAU E.1 – Valeurs du coefficient CEPCI de 2001 à 2012.

## E.2 Exemple d’optimal entre surface supplémentaire et fréquence de remplacement

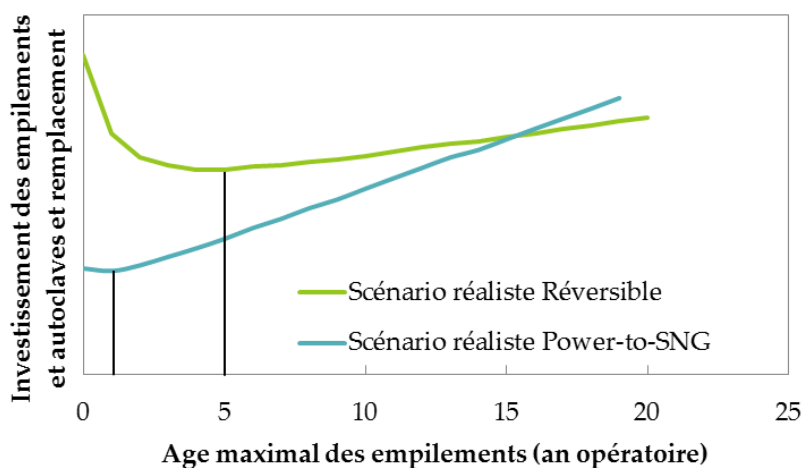


FIGURE E.1 – Évolution du coût d’investissement et de remplacement des empilements selon l’âge maximal des empilements pour une production de  $H_2$  maintenue constante.







## Étude énergétique et évaluation économique d'une boucle de stockage - déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur électrochimique réversible SOEC - SOFC

**Résumé :** Ces travaux visent à évaluer la possibilité technique, la performance énergétique et la compétitivité économique d'un procédé Power-to-SNG dans le contexte actuel et à déterminer si la réversibilité en mode Gas-to-Power est pertinente tant énergétiquement qu'économiquement, ce type de procédé étant proposé comme une solution à l'intégration des ressources renouvelables dans le mix énergétique. Les grandes étapes identifiées pour le procédé Power-to-SNG sont l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène, l'hydrogénation du dioxyde de carbone pour la production de méthane et une étape de mise aux spécifications pour satisfaire aux exigences de composition pour l'injection sur le réseau de gaz naturel. La technologie retenue pour l'électrolyse est celle des cellules à oxydes solides SOEC s'appliquant à la vapeur d'eau. L'étude énergétique du procédé Power-to-SNG, réalisée par simulation avec ProsimPlus 3<sup>TM</sup>, montre que le couplage thermique entre la méthanation et l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température est pertinent, l'efficacité du procédé atteignant 75,8 % sur PCS. Concernant le procédé Gas-to-Power, il est choisi de fonctionner en pression afin de mettre en œuvre des cycles thermodynamiques complémentaires. Le choix d'alimenter la pile à combustible en hydrogène pur pour des aspects de réversibilité conduit à des limitations sur l'efficacité énergétique du procédé qui, au mieux, vaut 44,6 %. L'analyse économique des procédés Power-to-SNG et réversible est basée sur les résultats de simulations et fait appel à des performances électrochimiques observées lors de travaux expérimentaux sur monocellule avec pour point de fonctionnement un fort taux de conversion à la tension thermoneutre. Cela permet de proposer un coût actualisé du SNG produit par le procédé Power-to-SNG et un coût de l'électricité produite par le procédé réversible en considérant un couple performance électrochimique - valeur de dégradation associée cohérent et en accord avec une conduite industrielle. L'investissement et le coût d'exploitation de ces installations sont importants, conduisant à un coût actualisé de l'électricité restituée au réseau électrique élevé, cela étant accentué par l'investissement supplémentaire dû à la fonction Gas-to-Power à l'installation Power-to-SNG.

**Mots clés :** Power-to-Gas, Substitut de Gaz Naturel, SOEC, SOFC, méthanation, énergies renouvelables

### Study of the energy efficiency and economic analysis of a reverse Power-to-SNG system based on SOEC - SOFC

**Abstract:** The present work focuses on a Power-to-SNG process, especially on its energy efficiency and its economic competitiveness in the current context. It also aims at determining if the reversibility with a Gas-to-Power working mode is interesting from energy and financial considerations. The main steps required into a Power-to-SNG process, identified thanks to a review of the state of the art, are steam electrolysis for hydrogen production, followed by methane production thanks to the Sabatier reaction and a final step of gas purification to meet the composition requirements for gas network injection. Here, electrolysis is led into solid oxide cells. Power-to-SNG process simulations, led with ProsimPlus 3<sup>TM</sup>, indicate that the thermal coupling between methanation and the generation of steam to feed the electrolyser is pertinent, the process energy efficiency achieving 75.8 %. Concerning the Gas-to-Power process, its solid oxide fuel cell is pressurized to use additional thermodynamic cycles. The fuel cell is fed with pure hydrogen stream due to reversibility considerations, this limiting the energy efficiency, which highest value here is evaluated at 44.6 %. The economic analysis includes experimental based data concerning electrochemical performances and degradation. They are obtained on a commercial cell tested at the thermoneutral voltage with a high steam conversion rate, these conditions being close to what can be expected for an industrial process. They are used to calculate the levelized cost of the SNG produced by the Power-to-SNG process and the levelized cost of electricity produced by the reverse process. Investment and operating cost of these processes are important, leading to a high levelized cost of gas and electricity.

**Keywords:** Power-to-Gas, Substitute Natural Gas, SOEC, SOFC, methane synthesis, renewable power

